

Photoelektronenspektroskopische Untersuchung von Natriumkobaltoxidkathoden

Messungen an Feststoffbatterien unter operando
Bedingungen im Ultrahochvakuum

dem Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

vorgelegt als Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

Conrad Rudolf Guhl

aus Berlin

Referent: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Korreferent: Prof. Dr. Horst Hahn

Darmstadt, 2018

D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Guhl, Conrad Rudolf: Photoelektronenspektroskopische Untersuchung von Natriumkobaltoxidkathoden

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 08.01.2019

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

Inhaltsverzeichnis

Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole	IV
1 Motivation und Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	4
2.1 Interkalationsbatterien	4
2.1.1 Funktionelle Grundlagen	4
2.1.2 Batteriekenngößen	5
2.1.2.1 Die Zellspannung	7
2.2 Das Schichtgitteroxid NaCoO ₂	8
2.2.1 Kristallographische Struktur	8
2.2.2 Elektronische Struktur	11
2.2.3 Kernniveau XPS Signatur von NaCoO ₂	18
2.2.4 Elektrodenpotential	20
2.2.5 Weitere Eigenschaften von NaCoO ₂	22
2.3 Feststoffelektrolyte.....	23
2.3.1 Na-β''-Al ₂ O ₃	24
2.3.2 NASICON	25
2.3.3 LiPON	26
2.4 Grenzflächen in Batterien.....	27
2.5 Depositionstechniken.....	30
2.5.1 Sputtern.....	30
2.5.2 Pulsed Laser Deposition (PLD).....	31
2.5.3 Alkalimetall Deposition	32
2.6 Analysetechniken.....	33
2.6.1 Photoelektronenspektroskopie (PES).....	33
2.6.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	42
2.6.3 Grenzflächenexperimente	46
2.6.4 Elektrochemische Messungen.....	48
3 Methodik.....	53
3.1 Experimenteller Ansatz	53
3.2 UHV Apparaturen.....	53
3.3 Substratpräparation	54
3.4 Depositionstechniken.....	55

3.4.1	RF-Magnetron Sputtern	55
3.4.2	Pulsed Laser Deposition.....	56
3.4.3	Alkalimetall Deposition	57
3.5	Feststoffbatterien in der Glovebox	58
3.6	Analysetechniken.....	59
3.6.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	59
3.6.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	59
3.6.3	Elektrochemische Messungen.....	60
3.7	Weitere verwendete Techniken.....	60
4	Feststoffbatterien	61
4.1	Plattierung von Alkalianoden	61
4.2	Überspannungen von Modellzellen	65
4.3	Zellstabilität	66
4.4	UHV Feststoffbatterien.....	69
4.4.1	Assemblieren	69
4.4.2	Zyklieren	69
4.4.3	Oberflächenkontaminationen.....	70
5	Reaktivität an Grenzflächen	73
5.1	Anodenseitige Grenzflächen.....	73
5.1.1	NASICON/Na	73
5.1.2	LATGP/Li	75
5.2	Schutzschichten	77
5.2.1	OHARA/LiPON	78
5.2.1.1	XPS.....	78
5.2.1.2	Impedanz	84
5.3	Kathodenseitige Grenzflächen	86
5.3.1	Na- β'' -Al ₂ O ₃ /NCO	87
5.3.2	NASICON/NCO	93
6	Eigenschaften von Schichtgitteroxidkathodenmaterial	99
6.1	Strukturelle Eigenschaften des untersuchten Dünnschichtkathodenmaterials	99
6.2	Post-mortem XPS	101
6.3	Quasi operando XPS	103
6.3.1	Natrium	106
6.3.2	Kobalt	107
6.3.3	Sauerstoff	111

6.3.4	Kohlenstoff	114
6.3.5	Valenzband	116
6.4	Quasi in-situ XAS	121
6.4.1	Kobalt L-Kante.....	122
6.4.2	Sauerstoff K-Kante	125
6.4.3	Natrium K-Kante	130
6.5	Elektronische Struktur	131
7	Zellspannung und Stabilität.....	136
7.1	Entwicklung der Spannung von Zellen mit Na_xCoO_2 Kathode.....	136
7.2	Spannungsdifferenz natrium- und lithiumbasierter Zellen.....	138
7.3	Stabilität des Sauerstoffredoxprozess unter Betrachtung der elektronischen Struktur.....	139
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	143
8.1	Feststoffbatterien	143
8.2	Grenzflächen.....	143
8.3	Operando XPS Technik	144
8.4	Effekte bei der Deinterkalation von Na_xCoO_2	144
8.5	Ausblick	145
	Quellen.....	147
	Anhang.....	161
	Veröffentlichungen	162
	Publikationen.....	162
	Konferenzbeiträge.....	162
	Betreute Arbeiten	163
	Danksagung	164
	Lebenslauf	166
	Eidesstattliche Erklärung.....	167

Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole

A	Alkali(metall)
a_A	Aktivität der Spezies A; üblicherweise des Alkali
α	Majoritätsspin
BESSY II	Berliner Elektronenspeicherring Synchrotron
β	Minoritätsspin
C	Kapazität
Cn	Kondensator Nummer n in einem Ersatzschaltbild
c	Kristallographischer Gitterparameter c
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.: chemical vapour deposition</i>)
CVS	chemische Gasphasensynthese (<i>engl.: chemical vapour synthesis</i>)
CPE _n	Constant Phase Element Nummer n in einem Ersatzschaltbild
DAISY-BAT	Darmstädter integriertes System für Batterieforschung
DC	Gleichspannung
Δ	Ladungstransferenergie
Δ_{cf}	Kristallfeldaufspaltung
Δ_{ex}	Austauschwechselwirkung
ϵ	elektrochemisches Halbzellpotential
E	Energie
E_b	Bindungsenergie
E_f	Fermi-niveau
E_{Kern}	Energie eines Kernniveaus
EXAFS	Erweiterte Röntgenabsorptionskanten Feinstruktur (<i>engl.: extended X-ray absorption fine structure</i>)
F	Faradaykonstante
GCPL	Galvanostatisches Zyklieren mit Potentialbegrenzung (<i>engl.: Galvanostatic Cycling with Potential Limitation</i>)
h ν	photonische Anregungsenergie
θ	Phasenverschiebung
I	Strom
κ	thermische Leitfähigkeit
L	Ligand
LATP	Lithiumionenleiter der NASICON Struktur mit der Zusammensetzung $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2$
LATGP	Lithiumionenleiter der NASICON Struktur mit der Zusammensetzung $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$
LiPON	Lithiumionenleitendes Glas der Zusammensetzung Li-P-O-N

$\mu_A^{(X)}$	elektrochemisches Potential einer Spezies A in Umgebung X
M	Metall
Na _e	Natriumion, welches über gemeinsame Kanten mit sechs CoO ₆ Oktaedern koordiniert ist
Na _f	Natriumion, welches über gemeinsame Flächen mit zwei CoO ₆ Oktaedern koordiniert ist
NASICON	alkaliionenleitende Kristallstruktur (<i>engl.: Natrium Super Ion Conductor</i>)
P	Leistung
PES	Photoelektronenspektroskopie
PLD	Laserstrahlverdampfen (<i>engl.: pulsed laser deposition</i>)
ppm	Millionstel (<i>engl.: parts per milion</i>)
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl.: physical vapour deposition</i>)
R/R _n	Widerstand/ Widerstand Nummer n in einem Ersatzschaltbild
RF	Radiofrequenz
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
s	Spin
SCCM	Standard Kubikzentimeter pro Minute
SEI/CEI	Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche (<i>engl.: solid electrolyte interphase</i>) Kathoden-Elektrolyt Grenzfläche (<i>engl.: cathode electrolyte interphase</i>)
SoLiAS	integriertes Vakuumsystem „Solid Liquid Analyse System“
T _m	Schmelzpunkt
t _{2g}	Symmetrieklasse der Valenzorbitale
U	Zellspannung
U _A	Spannungsamplitude
U	Energieparameter Hubbard U
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie
φ	Austrittsarbeit
VB	Valenzband
V _{oc}	Offene Klemmspannung
x	Interkalationsgrad (Alkali zu Übergangsmetall Verhältnis)
XAFS	Röntgenabsorptionskanten Feinstruktur (<i>engl.: X-ray absorption fine structure</i>)
XANES	Röntgenabsorptionsnahkantenstruktur (<i>engl.: X-ray absorption near edge structure</i>)
XAS	Röntgenabsorption (<i>engl.: X-ray absorption spectroscopy</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
Z	Impedanzfunktion
Z _e	Ladung eines Aktivions

1 Motivation und Einleitung

Im Rahmen einer zunehmend auf Mobilität ausgelegten Informationsgesellschaft haben tragbare elektronische Geräte unser Alltagsleben heute vollständig durchdrungen. Ein wesentlicher Faktor für diese Entwicklungen war dabei die massive Steigerung der Energiedichte von elektrochemischen Speichern durch die Kommerzialisierung der Lithiumionen-Batterietechnologie. Mit den vorteilhaften Eigenschaften von Lithiumionen-Batterien entwickelten sich im vergangenen Vierteljahrhundert immer neue Anwendungsbereiche: Bereits alltäglich sind tragbare computerartige Geräte (Smartphones, Tablets, Laptops etc.), momentan in der Verbreitung sind neue Formen der Elektromobilität (Pedelecs, Elektro-PKW etc.), diskutiert werden Energiespeicher zur Stabilisierung von Stromnetzen auf verschiedenen Zeitskalen (Lastspitzen, Tag/Nacht, Jahreszeiten). Wenn in immer mehr Anwendungsbereichen lithiumbasierte Energiespeicher zum Einsatz kommen, wird dies zu einer Verknappung des Alkalimetals führen. Die genauen Verknappungsszenarien sind, je nach Annahmen bezüglich Batterieverbreitung, Rohstoffunden und Recyclinggrad sehr unterschiedlich [1-4]. In jedem Fall ist die Suche nach Alternativen zur lithiumbasierten Technologie notwendig.

Eine naheliegende Alternative zu Lithium ist Natrium, da es chemisch recht ähnlich zu Lithium ist. Vergleicht man Lithium und Natrium zeigen sich ähnliche Standardredoxpotentiale von $-3,04\text{ V}$ bzw. $-2,71\text{ V}$. Natrium kommt in der Erdkruste allerdings etwa 1000 mal so häufig vor wie Lithium [5], weiterhin sind Natriumvorkommen hoher Konzentration bekannt (Steinsalz). Bei der Substitution von Lithium durch Natrium in der momentanen Batterietechnologie kommt es allerdings schnell zu unerwarteten Effekten, welche teilweise nicht verstanden werden [6]. Ein Beispiel ist der fundamental unterschiedliche Verlauf der Zellpotentiale der „klassischen“ Li/LiCoO_2 Zelle und des Natriumäquivalents Na/NaCoO_2 . Während die lithiumbasierte Zelle bei der reversiblen Deinterkalation lediglich ein Potentialplateau zeigt, gibt es im Natriumäquivalent zehn mehr oder weniger ausgeprägte Potentialstufen mit anschließendem Plateau [7]. Um eine lithiumunabhängige Batterietechnologie zu entwickeln, ist deshalb ein fundamentaleres Verständnis der Vorgänge in einer Interkalationselektrode notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei grundlegende Fragestellungen betrachtet werden:

Fundamental stellt sich die Frage, was die Spannung einer Zelle bestimmt, insbesondere was zu den erwähnten Unterschieden zwischen LiCoO_2 und NaCoO_2 führt. Da es beim Zyklieren einer Batterie zu deutlichen Änderungen der Alkalistöchiometrie im Elektrodenmaterial kommt, ist es notwendig, dieses bei entsprechend unterschiedlichen Interkalationsgraden zu analysieren.

Näher an der direkten Zellanwendung ist die Thematik der Grenzflächenreaktivität. Damit eine elektrochemische Zelle funktionieren kann, muss eine kontrollierte Mobilität der aktiven Spezies (i. A. Alkaliionen) zwischen den unterschiedlichen Batteriematerialien gegeben sein.

Die Grenzflächen verschiedener Materialien sind dabei grundsätzlich ein kritischer Bereich. Im Rahmen aktueller Bestrebungen, zunehmend Feststoffe in Batterien zu verwenden, steigt die Bedeutung von Grenzflächenprozessen für die Zellentwicklung. Von besonderem Interesse ist dabei der Zusammenhang zwischen fundamentalen Prozessen und den elektrochemischen Kenngrößen des Systems. Auch in diesem Zusammenhang ist es für eine lithiumfreie Batterietechnologie notwendig, Materialien mit alternativen Ionen zu untersuchen.

Der zentrale experimentelle Ansatz zur Untersuchung der beiden genannten Fragestellungen sind dabei Modellzellen mit einer Dünnschichtkathode auf einem Feststoffelektrolytsubstrat. Mittels Dünnschichttechniken und Photoelektronenspektroskopie ist es möglich, fundamentale Grenzflächenprozesse zu analysieren, welche anschließend mit den elektrochemischen Eigenschaften der Modellzelle korreliert werden konnten. Durch eine hochreine, vakuumbasierte Prozessierung ist es weiterhin möglich, Feststoffbatterien mit einer Kathodenoberfläche frei von Oberflächenkontaminationen herzustellen. Die freiliegende, elektrochemisch aktive Kathodenschicht ermöglicht es in einem kombinierten Experiment zeitgleich photoelektronenspektroskopische und elektrochemische Daten zu erhalten. Speziell die Charakterisierung der elektronischen und chemischen Struktur von Interkalationskathoden während des Batteriebetriebs stellt eine experimentelle Herausforderung dar [8]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine wesentliche Verbesserung der experimentellen Technik zur photoelektronenspektroskopischen Analyse von Kathodenmaterialien erreicht.

Im ersten Teil der Dissertation (Seite 4 bis 52) wird ein kurzer Einblick in die Grundlagen der anschließend verwendeten Materialien und Methoden gegeben. Ziel dieses Abschnitts ist nicht die vollständige Erklärung aller möglichen Phänomene, vielmehr soll ein kurzer auf diese Arbeit fokussierter Einblick in verwendete Materialien und Methoden gegeben werden.

Für zukünftige Arbeiten zu verwandten Themen werden im zweiten Teil dieser Dissertationsschrift (Seite 53 bis 60) Experimentalkonzepte und -geräte genannt. Der wesentliche Aspekt dieses Kapitels ist die Vorgehensweise zur operando Analyse von Kathodenmaterialien am Beispiel von Na_xCoO_2 .

Das erste Ergebniskapitel (Seite 61 bis 72) gibt einen kurzen Einblick in die Eigenschaften verschiedener Modellzellen mit Feststoffelektrolyt. Abhängig von den verwendeten Materialien und Materialpaarungen ergeben sich dabei sehr unterschiedliche Zellstabilitäten. Zellen mit NaCoO_2 Kathoden werden in dieser Arbeit nicht sehr umfassend charakterisiert, da es zu diesem Thema eine separate Dissertationsschrift von Philipp Kehne geben wird.

Die innerhalb der Modellzellen auftretenden Grenzflächen sind der Schwerpunkt des Kapitels 5 (Seite 73 bis 98) in dem insbesondere die Reaktivität der Batteriematerialien an Grenzflächen betrachtet wird. Es handelt sich dabei um Grenzflächenexperimente verschiedener Elektroden und Elektrolytmaterialien. Zusätzlich zu den fundamentalen Grenzflächenanalysen wurden teilweise Betrachtungen zu den makroskopischen, elektrochemischen Kenngrößen der entsprechenden Grenzflächen durchgeführt.

Die Kathodenschichten von Modellzellen ermöglichten eine fundamentale Analyse des verwendeten Schichtgitteroxids bei unterschiedlichen Ladezuständen. In Kapitel 6 (Seite 99 bis 135) werden die Experimente zur Photoelektronenspektroskopie und Röntgenabsorption von Na_xCoO_2 bei definierten Spannungen gegen metallisches Natrium diskutiert.

Basierend auf den Experimenten aus Kapitel 6 wird im Kapitel 7 (Seite 136 bis 142) die Frage der fundamentalen Ursachen der Zellspannung sowie Fragen der Stabilität von Schichtgitteroxiden diskutiert. Insbesondere die Spannungsdifferenz lithium- und natriumbasierter Systeme, sowie die Stabilität der Sauerstoffoxidation beim Ladeprozess liegen dabei im Fokus der Betrachtungen.

2 Grundlagen

An dieser Stelle soll ein kurzer Einblick in heutige Batterietechniken sowie Konzepte für zukünftige Technologien gegeben werden. Ein besonderer Fokus wird dabei auf potentielle Materialien für Batterien künftiger Generationen gelegt, welche in dieser Arbeit Anwendung fanden.

Traditionell wird im deutschen Sprachraum von elektrochemischen Elementen erster Art als Batterien geredet, wohingegen elektrochemische Elemente zweiter Art (diese sind wiederaufladbar) als Sammler oder Akkumulatoren bezeichnet werden. Aufgrund der zunehmenden Internationalisierung der menschlichen Gesellschaft, bürgert sich in den letzten Jahren auch im Deutschen die alleinige Bezeichnung Batterie für elektrochemische Elemente erster und zweiter Art ein. In Übereinstimmung mit dieser sprachlichen Entwicklung wird in dieser Arbeit ausschließlich das Wort Batterie benutzt werden, womit hier wiederaufladbare elektrochemische Elemente zweiter Art gemeint sind (traditionell: Sammler/Akkumulatoren). Weiterhin wird im deutschen Sprachgebrauch klassischerweise nur dann von Batterien gesprochen, wenn mehrere elektrochemische Zellen durch eine Reihen- oder Parallelschaltung verbunden sind [9]. Auch diese Unterscheidung wird zunehmend seltener im allgemeinen Sprachgebrauch, infolgedessen wird auch in dieser Arbeit bereits bei einzelnen Zellen von Batterien geredet, wie es auch im angelsächsischen Sprachraum üblich ist.

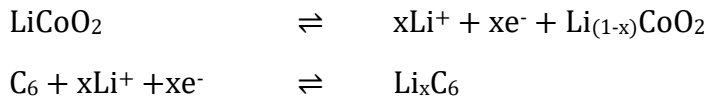
2.1 Interkalationsbatterien

Seit Anfang der 1990er Jahre findet sich im Bereich der Batterietechnik ein neuartiges Konzept: die Interkalationsbatterie. In dieser läuft die energiespeichernde Redoxreaktion nicht am mobilen (Alkali-)Ion selbst ab, so dass die ionische Natur der Ladungsträger im gesamten Lade-/Entladezyklus nicht verändert wird. Kommerzielle Relevanz besitzen momentan ausschließlich lithiumbasierte Interkalationsbatterien. Prinzipiell sind jedoch auch Interkalationsverbindungen zahlreicher anderer Ionen denkbar. Hauptsächlich werden alternative Interkalationsmaterialien mit mobilen Ionen der ersten beiden Hauptgruppen diskutiert.

2.1.1 Funktionelle Grundlagen

Im Gegensatz zu klassischen Batterien wird bei Interkalationsbatterien keine ionische Spezies aus der Elektrolytlösung mit Elektronen an der Elektrodenoberfläche zu einem Metall reduziert. Stattdessen werden die mobilen Ionen in einem Interkalationsmaterial eingelagert (interkaliert), wodurch das Wirtsgitter oxidiert/reduziert wird, was wiederum einen äußeren Elektronenfluss ermöglicht. In einer klassischen Lithiumionen-Batterie werden Lithiumionen in Graphit bzw. Lithiumkobaltoxid interkaliert. Während der Nutzung der Batterie ändert sich dabei nur der Lithiierungsgrad der Elektrodenmaterialien, die Lithiumionen werden „hin und hergeschaukelt“ (*engl.: rocking chair battery*). Im Ladevorgang wird das Lithium aus dem

Kathodenmaterial Lithiumkobaltoxid ausgelagert und in die Graphitanode eingelagert. Der Lithiumionentransport erfolgt wie in herkömmlichen Batterien durch einen flüssigen, elektronisch isolierenden Elektrolyt. Für Lithiumionen-Batterien wird meist eine 1M Lösung von Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in einer Diethykarbonat:Ethylkarbonat (DEC:EC) Mischung genutzt. Es ergeben sich für eine klassische Lithiumionen-Batterie folgende Halbzellreaktionen:



Um Interkalationsbatterien effektiv als Energiespeicher nutzen zu können, müssen die Interkalationsreaktionen der aktiven Spezies in den Elektroden reversibel ablaufen. Trotz einer temporären Veränderung der Elektrodenstöchiometrie, dürfen sich die Materialien also nicht zersetzen. Im Fall von Lithiumkobaltoxid ist dies beispielsweise nur für einen Stöchiometriebereich von 0,5 - 1 Lithium pro Kobalt gegeben. Weiterhin müssen die Interkalationsmaterialien stabil im Kontakt zum genutzten Elektrolytmaterial sein, es darf also keine Triebkraft zur Bildung von Reaktionsphasen oder zur Phasenumwandlung geben. Für viele heutige Materialsysteme ist dieses Kriterium nicht gegeben, die Anwendbarkeit der Materialsysteme ist nur durch eine kinetische Stabilisierung möglich. In kommerziellen Batterien werden üblicherweise Additive genutzt, um innerhalb der Zelle an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt eine passivierende Schutzschicht zu bilden (*engl.: solid electrolyte interface* = SEI). Eine solche Schutzschicht muss zum einen Degradationsreaktionen unterbinden, indem sie Elektronentransfer blockiert. Zum anderen sollte die SEI hinreichend durchlässig für Ionen sein, um die Funktionalität der Zelle nicht zu beeinträchtigen. Im Fall der in dieser Arbeit oft betrachteten Grenzfläche von Kathodenmaterial und Elektrolyt wird mitunter auch von CEI (*engl.: cathode electrolyte interface* = CEI) gesprochen; in dieser Arbeit wird hingegen durchgängig die Bezeichnung SEI genutzt werden.

2.1.2 Batteriekenngrößen

Um die Anwendbarkeit einer Batterie für ein spezifisches Szenario bewerten zu können sind verschiedene Batteriekenngrößen relevant. Im Bereich der Batterieforschung lassen sich diese zu einem gewissen Grad mit den fundamentalen Materialeigenschaften der Einzelkomponenten verknüpfen. In der Praxis hingegen ist aufgrund der hohen Komplexität vieler kommerzieller Batterien mit einer Verknüpfung einer Batteriekenngröße mit zahlreichen fundamentalen Ursachen zu rechnen.

Üblicherweise wird für eine Batterie eine Zellspannung U angegeben, klassischerweise entspricht diese Zellspannung der Differenz der Redoxpotentiale ϵ der in der Batterie vereinigten Halbzellen.

$$U = \Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$$

Für ein klassisches Daniell-Element sind die beiden Gleichgewichtsreaktionen der Lösung der metallischen Kupfer- und Zinkelektrode im Elektrolyten als Halbzellreaktionen definiert. Es ergibt sich somit nach der elektrochemischen Spannungsreihe eine Zellspannung von 1,11 V. Eine detailliertere Betrachtung der Zellspannung einer Batterie wird im folgenden Abschnitt 2.1.2.1 angestellt.

Eine weitere Angabe, die auf jeder handelsüblichen Batterie zu finden ist, ist die Kapazität C. Sie ist durch die reversibel transferierbare Anzahl von Ladungsträgern innerhalb der Zelle beschränkt. Bei einer molaren Masse von 97,88 g/mol für LiCoO₂ ergibt sich durch Einbeziehen der Faradaykonstante F und der Ladung eines Aktivions Z_e direkt die theoretische Kapazität von 273,8 mAh/g.

$$C = \frac{Z_e F}{M}$$

Für das Kathodenmaterial LiCoO₂ wurde bereits erwähnt, dass pro Formeleinheit maximal 0,5 Lithiumionen transferiert werden können. Die berechnete theoretische Kapazität muss also in diesem Fall noch halbiert werden, da nicht alle Ladungsträger reversibel transferierbar sind. Für die praktisch nutzbare Kapazität einer Batterie ist jeweils die Elektrode mit der geringeren Kapazität beschränkend, da überschüssige Ladungsträger einer Elektrode nicht reversibel transferiert werden können.

Durch Multiplikation der Kapazität einer Batterie mit der Zellspannung ergibt sich die gespeicherte Energie E.

$$E = U \cdot C$$

Für praktische Anwendungen sowie im Zuge der Batterieentwicklung wird oftmals die Energiedichte betrachtet. Dabei wird die in einer Batterie gespeicherte Energie durch das Gewicht oder das Volumen derselben geteilt. Es ergibt sich somit die gravimetrische oder volumetrische Energiedichte, welche je nach Anwendungsfall wichtige Designfaktoren sein können.

Ein weiterer Faktor für die Nutzbarkeit einer Batterie ist die Leistung: Die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie ist nicht unendlich schnell möglich, es ergibt sich eine komplexe Abhängigkeit der Batterieeigenschaften von der umgesetzten Energie pro Zeit. Die maximale Leistung einer Batterie ist kein klarer materialspezifischer Wert, sondern wird für die verwendete Batterie anhand eines (willkürlichen) Kriteriums festgelegt. Ein mögliches Kriterium ist beispielsweise die Berechnung der maximalen Leistung P basierend auf den kombinierten inneren Zellwiderständen R [10].

$$P = \frac{2U^2}{9R}$$

Die inneren Zellwiderstände sind hierbei eine Maß für die Kinetik innerhalb der Zelle. Um diese Widerstände zu charakterisieren wird zum Beispiel der instantane Potentialverlust beim abrupten Beenden eines Ladevorgangs gemessen und durch den genutzten Ladestrom geteilt [10].

2.1.2.1 Die Zellspannung

Wie bereits zuvor erwähnt, ergibt sich die Zellspannung eines elektrochemischen Elements aus der Differenz der Potentiale der beteiligten Elektroden. In erster Näherung können die Standardpotentiale der Halbzellreaktionen genutzt werden. Genauer ist jedoch die Differenz der elektrochemischen Potentiale der aktiven Spezies, welche bei Interkalationsbatterien üblicherweise ein Alkalimetall ist [11]. Die aktive Spezies weist, je nach Art des Wirtsgitters, stark unterschiedliche Potentiale auf. Die Zellspannung kann daher aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale der aktiven Spezies in der Anode ($\mu_A^{(A)}$) und der Kathode ($\mu_A^{(K)}$) berechnet werden [12, 13]:

$$V_{oc} = (\mu_A^{(A)} - \mu_A^{(K)}) / nF$$

Das chemische Potential als solches ist zusätzlich abhängig von der Aktivität a der betreffenden Spezies. Da es ein Produkt aus Aktivitätskoeffizient und Konzentration ist, ist die Aktivitätsabhängigkeit des chemischen Potentials bei Interkalationsmaterialien nicht zu vernachlässigen.

$$\mu_A^{(A)} = \mu_A^{\circ (A)} + RT \ln(a_A)$$

Das Potenzial einer Batterie ist demzufolge im Verlauf des Lade-/Entladezyklus nicht konstant, da sich die Alkalikonzentration im Elektrodenmaterial ändert. Aufgrund der Trennung von Alkaliion und zugehörigem Elektron in Interkalationsbatterien bietet es sich an, auch das Potential der Alkalispezies getrennt für Ion und Elektron zu behandeln [14]:

$$\mu_A = \mu_{A^+} + \mu_{e^-}$$

Sowohl das elektrochemische Potential der Ionen μ_{A^+} , als auch das der Elektronen μ_{e^-} , setzt sich aus einem Enthalpie- und einem Entropieterm zusammen. Für eine Betrachtung der Zellspannung stellt sich somit natürlich die Frage nach den Verhältnissen von Energie- und Entropieterm, sowie dem ionischen und elektronischen Anteil des Potentials. Der Entropieterm des elektrochemischen Potentials in Interkalationsmaterialien kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Für Ionen in Li_xCoO_2 wurde die Entropieänderung untersucht, die experimentellen Werte liegen typischerweise im Bereich $\leq 100 \text{ J/mol/K}$ [15, 16]. In Entropieuntersuchungen wurde weiterhin festgestellt, dass der wesentliche Anteil der Entropie der Ionen in Interkalationsmaterialien auf die Konfigurationsentropie zurückzuführen ist [15]. Für stark geordnete ionische Systeme ist somit nicht auszuschließen, dass auch der Entropieterm einen relevanten Anteil zur Batteriespannung beiträgt. Die Entropie von Elektronen eines Bandes ist vernachlässigbar [15]. Der wesentliche Anteil des elektrochemischen Potentials und somit der Zellspannung ergibt sich also aus dem Energieterm. Für Elektronen entspricht dieser Energieterm der Position des Fermi-niveaus [13, 17]. Betrachtet man ein Elektrodenmaterial, ergibt sich die Position des Fermi-niveaus in Bezug auf das Vakuumniveau aus der Austrittsarbeit ϕ und dem Oberflächendipol χ (siehe Abbildung 1) [18].

$$\mu_{e^-} = e\chi - \phi$$

Im Fall von Ionen ist die Bindungsenergie der Ionen im Material zu betrachten [18]. Für Elektroden im Kontakt mit einem Elektrolyten kann die Zellspannung in guter Näherung als die Differenz der Fermienergie der Elektrodenmaterialien angesehen werden [13].

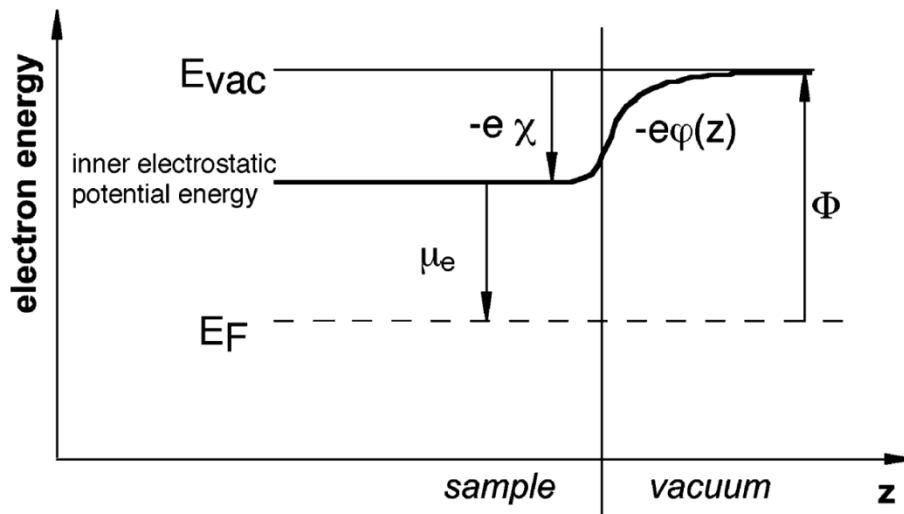


Abbildung 1: Energieniveaudiagramm für eine Interkalationselektrode [18]. Die Austrittsarbeit Φ setzt sich zusammen aus dem chemischen Potential der Elektronen μ_e und dem Oberflächendipol $-e\chi$. Bei Vernachlässigen des Oberflächendipols $-e\chi$ kann das elektrostatische Potential $-e\phi(z)$ anhand der Austrittsarbeit bestimmt werden.

In der Vergangenheit wurden Untersuchungen zum Verhältnis von elektronischem zu ionischen Anteil an der Zellspannung angestellt, dabei stellte sich eine Dominanz des elektronischen Anteils an der Zellspannung heraus [18].

2.2 Das Schichtgitteroxid NaCoO_2

Im Folgenden wird das Material NaCoO_2 vorgestellt werden, der Fokus liegt dabei auf der Verwendung als Kathodenmaterial für natriumbasierte Interkalationsbatterien. Sowohl die kristallographische, als auch die elektronische Struktur wird in diesem Abschnitt nicht nur für das voll interkalierte Material NaCoO_2 sondern auch für die teilinterkalierte Zusammensetzungen $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$ betrachtet, wie sie im Betrieb einer Interkalationsbatterie auftreten. Je nach spezifischer Phase von Na_xCoO_2 ist das Material in verschiedenen Interkalationsbereichen stabil [19]. Zum Ende des Abschnitts wird ein kurzer Ausblick auf weitere Anwendungsfelder des Natriumkobaltats gegeben.

2.2.1 Kristallographische Struktur

Bei NaCoO_2 handelt es sich um ein Schichtgitteroxid, das Material ist also stark zweidimensional strukturiert. Eine Schicht der formellen Stöchiometrie CoO_2 ist dabei immer aus CoO_6 Oktaedern aufgebaut, welche über gemeinsame Kanten verknüpft sind (siehe Abbildung 3). Zwischen zwei Kobaltoxidebenen befindet sich jeweils eine Ebene von Natriumionen, welche zweidimensional hochmobil sind [7, 20]. Das Natrium liegt hier in ionischer Form vor, da es zu einem Ladungstransfer in die Kobaltoxidebenen kommt, der Oxidationszustand des Kobalt im NaCoO_2 ist demzufolge Co^{3+} . Die Natriumionen sind dabei ebenfalls in einer Sauerstoffumgebung, so dass man auch hier von NaO_6 Polyedern spricht.

Natrium liegt jedoch sowohl in oktaederischer als auch prismatischer Koordination zwischen den Kobaltoxidebenen vor. Im Na_xCoO_2 System treten verschiedene Stapelfolgen von Kobaltoxidebenen auf, was zu verschiedenen Kristallographien führt [21, 22]. Man unterscheidet nach der Koordination des Natriums zwischen oktaedrischen (O) und prismatischen (P) Phasen. Anhand der Stapelfolge der Sauerstoffebenen werden die oktaedrischen und prismatischen Phasen weiter unterschieden, wobei die Stapelfolge als Zahl genannt wird (z. B. O3). Schließlich können für manche Interkalationsgrade monokline Verzerrung des prismatischen oder oktaedrischen Basisgitters auftreten, welche mit einem Apostroph indiziert werden (z. B. O'3). Eine Darstellung der relevanten unverzerrten Strukturen in Na_xCoO_2 ist in Abbildung 2 gegeben.

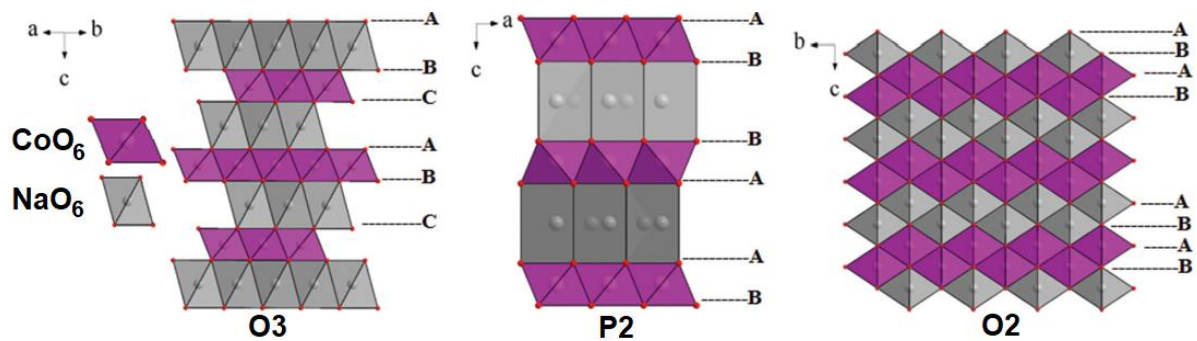
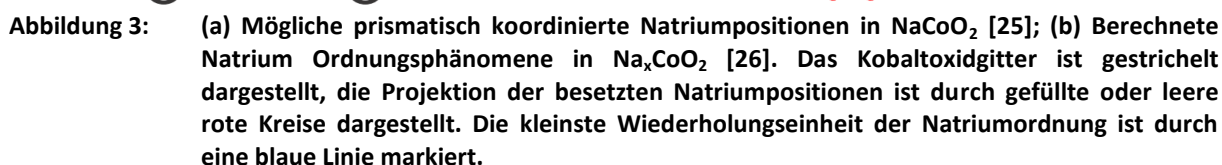


Abbildung 2: Verschiedene mögliche Strukturen des Schichtgitteroxids NaCoO_2 im unverzerrten Zustand adaptiert nach Xiang et al. [23]

Im Falle prismatischer Koordination des Natriums zwischen den Kobaltoxidebenen werden zwei verschiedene Natriumpositionen beobachtet. Zum einen kann ein Natriumion direkt unter einem Kobaltgitterplatz lokalisiert und mit zwei CoO_6 Oktaedern koordiniert sein, zum anderen ist eine leicht versetzte Lage zwischen sechs CoO_6 Oktaedern möglich [24, 25]. Zur Unterscheidung dieser energetisch ungleichen Plätze nutzt man die Koordination zu angrenzenden CoO_6 Oktaedern über Kanten (Na_e) oder Flächen (Na_f), dies ist in Abbildung 3a dargestellt. Elektrostatisch gesehen ist die Besetzung eines Na_f Platzes ungünstiger als die Besetzung eines Na_e Platzes [7].



Im Verlauf der reversiblen Interkalation von Natrium in Na_xCoO_2 kommt es zu Umordnungen der Natriumionen innerhalb der Ebenen. In-situ Röntgendiffraktions (XRD) Messungen [7] haben dabei ergeben, dass das Material in relativ engen Konzentrationsbereichen um einen „idealen“ Interkalationsgrad einphasig vorliegt. Im Bereich zwischen zwei Interkalationsgraden kommt es zu einer Phasentrennung, welche im XRD zu beobachten ist. Ein solches Verhalten wurde auch für andere, strukturell verwandte Schichtgitteroxide der prinzipiellen Zusammensetzung NaMO_2 beobachtet [29, 30]. Aufgrund der hohen Mobilität von Natriumionen und Elektronen im Material [20] ist die Ausbildung von Ordnungsphänomenen hier kaum kinetisch gehemmt [7]. Während der in-situ XRD Messungen [7] konnte ebenfalls die Expansion des Gitters in Richtung der c-Achse mit der Auslagerung von Alkali beobachtet werden, wie sie bereits aus dem strukturell verwandten Material LiCoO_2 bekannt ist. Aufgrund der stark polaren Co-O Bindung, sind die CoO_2 Ebenen an der Oberfläche (am Sauerstoff) lokal negativ geladen, im Inneren hingegen lokal positiv. Es kommt somit zu einer Abstoßung benachbarter CoO_2 Ebenen, welche durch

positiv geladene Alkaliionen kompensiert werden kann. Im Fall von P2- Na_xCoO_2 variiert der c-Parameter des Gitters etwa von 10,65-11,05 Å für einen Interkalationsbereich von 0,9-0,6 [7].

Trotz der im Interkalationsprozess auftretenden Verzerrungen und Ordnungsprozesse hat die initiale Phase eines Na_xCoO_2 Kathodenmaterials einen deutlichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten. Delmas et al. [21] haben das elektrochemische Verhalten der P2 Phase mit dem der O3/P3 Phase verglichen. Während die Interkalation von Natrium für die Dreischichtsysteme zu kristallographischen Umordnungen führte, wurde die P2 Phase über den gesamten untersuchten Potential-/Interkalationsbereich beobachtet. Aufgrund der beobachteten Phasenstabilität und der höheren Energiedichte von P2 Na_xCoO_2 liegt der Fokus der Batterieforschung auf dieser Phase. Der maximale Interkalationsgrad der P2 Phase beträgt etwa $\text{Na}_{0,9}\text{CoO}_2$ [7, 19].

2.2.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur von NaCoO_2 ist, wie die bereits betrachtete kristallographische Struktur, verwandt mit jener des LiCoO_2 . Für das voll interkalierte Schichtgitteroxid liegt das Alkalimetall wie bereits erwähnt als Ion vor. Formell folgt daraus ein Co^{3+} Oxidationszustand, es existiert somit eine $\text{Co}3d^6$ Valenzelektronenkonfiguration. Im Valenzbandspektrum kann man grob drei Bereiche unterscheiden (siehe Abbildung 4): Die $\text{Co}3d$ Emission wird mit geringen Bindungsenergien von etwa 1-2 eV detektiert. Es schließt sich ein breiter Bereich (3-8 eV) verschiedener $\text{O}2p$ Zustände an. Bei Bindungsenergien von etwa 10-13 eV zeigt sich eine Satellitenstruktur der $\text{Co}3d$ Emission.

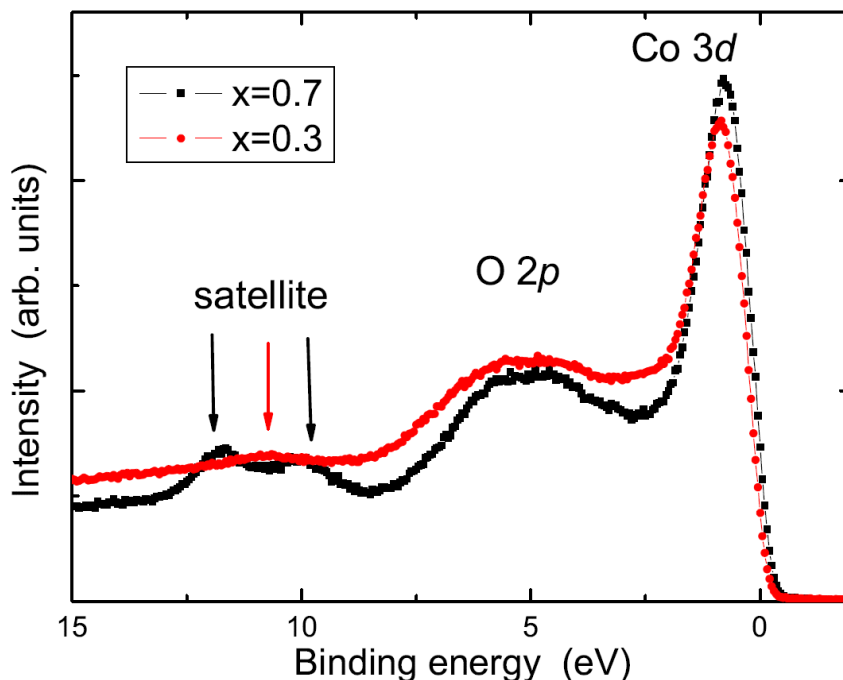


Abbildung 4: Valenzbandspektrum zweier Na_xCoO_2 Einkristalle unterschiedlicher Interkalationsgrade x . Die wichtigsten Emissionsbereiche sind hier gekennzeichnet [31].

Kristallfeldaufspaltung

Innerhalb von Übergangsmetalloxiden kommt es zu einer ausgeprägten Kristallfeldaufspaltung der elektronischen Zustände [32]. Im Fall von Kobaltoxiden oktaedrischer Symmetrie (wie in hier betrachteten Schichtgitteroxiden) kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der $Co3d$ Orbitale in Abhängigkeit von ihrer Ausrichtung welche hier kurz dargelegt werden soll. Die Besetzung von Orbitalen, welche direkt auf einen lokal negativ geladenen Liganden ausgerichtet sind, ist energetisch ungünstiger als die Besetzung von Orbitalen die versetzt dazu ausgerichtet sind. Man unterscheidet somit zwischen drei energetisch niedrigeren t_{2g} Orbitalen und zwei energetisch höheren e_g Orbitalen [32] (siehe Abbildung 5). Im Vergleich zum kugelsymmetrischen Ausgangszustand des $3d$ Energieniveaus sind die e_g Zustände dabei um einen Betrag von $6 Dq$ erhöht und die t_{2g} Zustände um $4 Dq$ gesenkt, das durchschnittliche Energieniveau ist also nicht verschoben ($6 \cdot 2 = 3 \cdot 4$), es kommt lediglich zu einem Energieabstand Δ_{cf} . In jedem der genannten Zustände kann jeweils ein Elektron mit positivem oder negativem Spin vorliegen. Innerhalb eines Orbitals kommt es somit noch einmal zu einer energetischen Aufspaltung nach den Spinzuständen, der sogenannten Austauschwechselwirkung Δ_{ex} [33]. In Abhängigkeit der relativen Größe der genannten Aufspaltungen Δ_{ex} und Δ_{cf} können grundsätzlich zwei Fälle unterschieden werden: Bei starker Kristallfeldaufspaltung ($\Delta_{cf} > \Delta_{ex}$) werden zunächst alle möglichen t_{2g} Zustände besetzt. Erst wenn die t_{2g} Orbitale vollständig besetzt sind, nehmen Elektronen e_g Zustände ein. Dies führt dazu, dass die t_{2g} Zustände mit Elektronen antiparallelen Spins besetzt werden. Der Gesamtspin des Atoms ist damit 0 (für grade Valenzelektronenzahlen) oder $\frac{1}{2}$ (für ungerade Valenzelektronenzahlen), man spricht von einer low Spin Konfiguration. Ist hingegen die Austauschwechselwirkung größer als die Kristallfeldaufspaltung, werden zunächst alle Zustände einfach besetzt. Die Einfachbesetzung der e_g Zustände ist hierbei energetisch günstiger als die Besetzung der t_{2g} Zustände mit einem antiparallelen Spin. Der Gesamtspin des Atoms ist in diesem Fall maximiert, man spricht von einer high Spin Konfiguration [32]. Die beiden möglichen Aufspaltungsabfolgen sind in Abbildung 5 schematisch für ein $3d$ Orbital dargestellt.

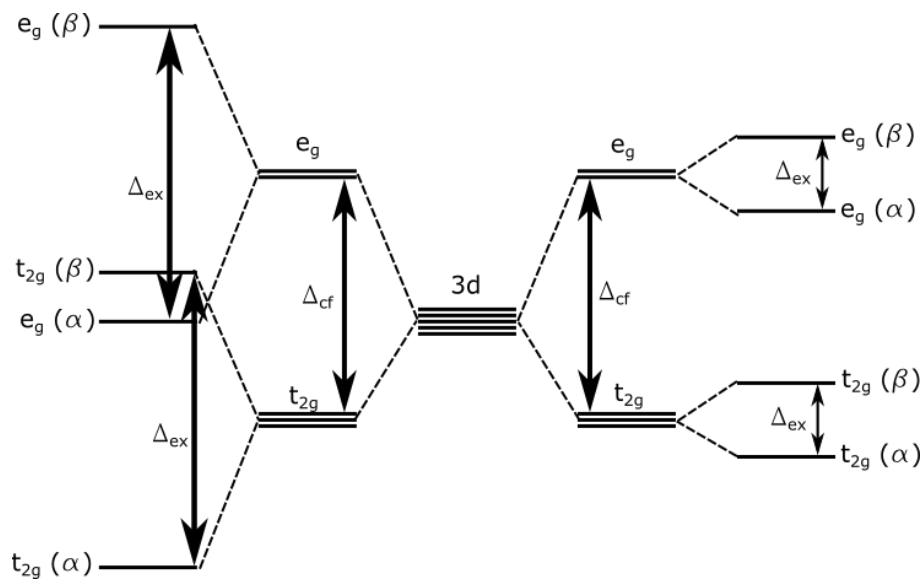


Abbildung 5: Aufspaltung eines 3d Orbitals im Oktaedrischen Kristallfeld Δ_{cf} mit anschließender Austauschwechselwirkung Δ_{ex} . Der Majoritätsspin ist jeweils mit α , der Minoritätsspin mit β indiziert. In der Abbildung ist links der Fall $\Delta_{ex} > \Delta_{cf}$, aus welchem high Spin Konfiguration resultiert, dargestellt, rechts der Fall $\Delta_{ex} < \Delta_{cf}$, aus welchem low Spin Konfiguration resultiert.

Lokalisation der Elektronen im Grundzustand

Für den Grundzustand der Schichtgitteroxide NaCoO_2 und LiCoO_2 beobachtet man eine $3d^6$ Konfiguration im low Spin Zustand [34, 35], auch teilinterkalierte Proben zeigten keine Abweichungen vom low Spin Zustand [36-38]. Unter Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung handelt es sich also um eine $t_{2g}^6 e_g^0$ Konfiguration der Valenzelektronen, welche einen Gesamtspin von 0 besitzt, da alle Elektronenspins gepaart sind. Für die voll interkalierten Schichtgitteroxide geht man von einer Bandlücke von etwa 1-2 eV aus, wobei sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband durch Kobaltzustände bestimmt werden [28, 38-40]. Da die Austauschwechselwirkung für Schichtgitteroxide vernachlässigbar ist, ergibt sich die Bandlücke hier direkt aus der Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} . Das Fermi-niveau liegt für ein stöchiometrisches, defektfreies LiCoO_2 zwischen $\text{Co}3d\text{-}t_{2g}$ und $\text{Co}3d\text{-}e_g$ Zuständen, die genaue Lage wird in der Literatur unterschiedlich gesehen. Molenda et al. und Enslin gehen für voll interkaliertes LiCoO_2 von einer Lage des Fermi-niveaus in der Mitte der Bandlücke aus [39, 40]. Berechnungen der elektronischen Struktur von NaCoO_2 ergaben ein Fermi-niveau nahe dem Valenzband [28, 38].

Aufgrund der Interaktion von Zentralion und Ligand kommt es in Kobaltoxiden auch zu einer Hybridisierung der Kobalt und Sauerstoff Valenz- und Leitungsbandorbitale. Die Co-O Bindung weist somit einen merklichen kovalenten Anteil aufgrund von $\text{Co}3d\text{-O}2p$ Hybridisierungen auf (siehe Abbildung 6). In der Valenzelektronenkonfiguration wird zur Beschreibung des kovalenten Bindungsanteils oft von Ligandenlöchern ausgegangen. Formell wird dabei ein Elektron des Ligandensystems zum Zentralion übertragen und es entsteht ein Loch in den elektronischen Zuständen der Liganden (Schrift-darstellung: $\underline{\text{L}}$). Im Fall von Na_xCoO_2 zeigen Berechnungen zur elektronischen Struktur nicht nur die prinzipielle Möglichkeit einer $3d^{n+1}\underline{\text{L}}$ Elektronenkonfiguration, sondern auch einen merklichen Anteil von

mehrfachen Ligandenlöchern [31, 41]. Die elektronische Struktur innerhalb eines CoO_6 Oktaeders kann anhand der Linearkombination unterschiedlicher Ligandenlochkonfigurationen ausgedrückt werden:

$$a \cdot 3d^n + b \cdot 3d^{n+1}\underline{L} + c \cdot 3d^{n+2}\underline{L}^2 + d \cdot 3d^{n+3}\underline{L}^3 + \dots + x \cdot 3d^{n+x}\underline{L}^x$$

Für die beiden Oxidationszustände Co^{3+} und Co^{4+} wurden jeweils die Anteile der möglichen Elektronenkonfigurationen für einen CoO_6 Cluster berechnet [31]. Es zeigte sich, dass für Co^{3+}O_6 Cluster die Konfigurationen mit bis zu zwei Ligandenlöchern einen Anteil von jeweils mindestens 0,1 aufweisen, für Co^{4+}O_6 jene Konfigurationen mit bis zu drei Ligandenlöchern. Für Na_xCoO_2 ist also von einem hohen kovalenten Anteil der Co-O Bindung auszugehen, welcher mit der Deinterkalation (d.h. mehr Co^{4+}) steigt.

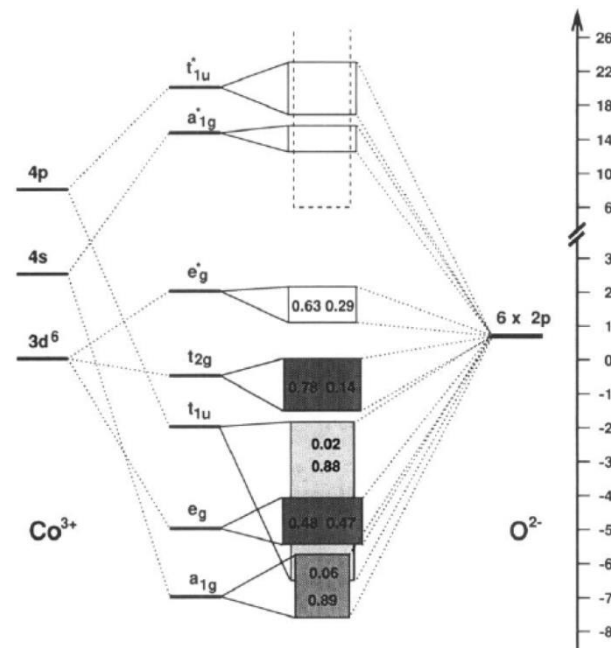


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Hybridisierung von Kobalt und Sauerstofforbitalen nach Czyzyk et al. [42]. Der jeweilige Kobalt- bzw. Sauerstoffanteil der Hybridorbitale ist als Zahlenwert angegeben.

Das Erklärungsbild von ganzzahligen Besetzungen des 3d Orbitals und definierten Ligandenlöchern geht von einer klaren Lokalisation des Elektrons aus. Detaillierte Betrachtungen zur Elektronenlokalisierung in Übergangsmetalloxiden [43] zeigen allerdings, dass dieses Bild stark vereinfachend ist. Auch die Linearkombination unterschiedlicher Ligandenlochkonfigurationen sowie die Darstellung von Hybridorbitalen mit einem Kobalt- bzw. Sauerstoffanteil sprechen gegen die klare Lokalisierung der Elektronen. Die genaue Verteilung von Elektronen in (teil-)kovalenten Systemen ist schwer zu beschreiben, weshalb üblicherweise von einer Elektronendichte bzw. unterschiedlich hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen gesprochen wird. Das Bild von klaren Orbitalbesetzungen und gegebenenfalls Ligandenlöchern ist eine Möglichkeit, die Elektronendichte im Material einfach zu beschreiben. Der Vorteil dieser Vereinfachung liegt in einer Beschreibung welche dicht am chemischen Konzept der Oxidationszahlen ist. Speziell im Fall von Ligandenlöchern (z.B. $3d^7\underline{L}$) ist davon auszugehen, dass nicht genau ein

Sauerstoffligand genau ein Elektron an das Zentralion abgibt, sondern, dass es zu einer Reorganisation der Elektronendichte kommt.

Mott-Hubbard und Ladungstransfer

Für die Beschreibung der elektronischen Leitfähigkeit in Kobaltoxiden sind fundamental zwei Ladungstransportvorgänge denkbar, zum einen ein Elektronenübertrag zwischen den Kobaltionen, zum anderen eine Interaktion zwischen dem Kobaltion und dem Sauerstoffligand. Für die Beschreibung dieser Vorgänge eignen sich die Theorien zu Bandlücken von Übergangsmetalloxiden, bei denen zwischen Mott-Hubbard und Ladungstransferverhalten unterschieden wird. Da die genaue Beschreibung der Bandstruktur von Übergangsmetalloxiden komplex und fehleranfällig ist, werden zwei grundlegende Modellvorstellungen genutzt. Im Mott-Hubbard Modell [44-47] wird davon ausgegangen, dass der Energieaufwand für einen Elektronentransfer den Energiedifferenzen der Ausgangszustände zu den ersten ionisierten Zuständen der Valenzorbitale der Übergangsmetalle entspricht. Dies wird durch den Parameter des Hubbard U beschrieben:

$$U = E[d^{n-1}-d^n] + E[d^{n+1}-d^n]$$

Für einen Übergang zwischen zwei 3d Orbitalen benötigt man in diesem Modell die Energie U . Ist nun die Bandbreite der Elektronen w vernachlässigbar gegenüber U ($w \ll U$) kommt es zu einer Lokalisation der Elektronen und eine Betrachtung im Bändermodell ist nicht mehr gültig. Hopping-Prozesse zwischen zwei benachbarten Übergangsmetallionen sind nicht mehr wahrscheinlich und man erhält eine Energielücke der Größe U .

Da zwischen zwei 3d Orbitalen in Übergangsmetalloxiden zwangsläufig Sauerstoffliganden lokalisiert sind, können auch die elektronischen Zustände dieser zum Ladungstransfermechanismus beitragen. Im Mott-Hubbard Modell wird dies vernachlässigt, was eine Vereinfachung darstellt, die nur gültig ist, sofern der Energieaufwand für einen Ladungstransfer zwischen Ligand und Übergangsmetall wesentlich größer ist als U . Ein solcher Energieaufwand wird durch Ladungstransferenergie Δ beschrieben, wobei L ein Elektronenloch im Ligand darstellt [48]:

$$\Delta = E[d^{n+1}L] + E[d^n]$$

Für Übergangsmetalle niedriger Ordnungszahl (Ti, V) ist $\Delta > U$, so dass die Beschreibung mittels Mott-Hubbard Modell zulässig ist [49]. Für valenzelektronenreichere Übergangsmetalle wie Co, Ni und Cu wird eine Beeinflussung der elektronischen Struktur durch unterschiedliche Liganden beobachtet, die Beschreibung durch das Mott-Hubbard Modell ist somit nicht mehr zulässig [49-51]. Man beobachtet hier einen Ladungstransfercharakter bei dem es zu einem Elektronenübergang $d \rightarrow p$ kommt. Für Schichtgitterkobaltoxide wird aufgrund der starken Elektronegativität des Sauerstoffliganden und dem hohen Oxidationszustand des Kobalt üblicherweise ein Ladungstransferverhalten beobachtet [40, 49, 50].

Übergang von O_h zu D_{3d} Symmetrie

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, führt die Deinterkalation von Alkaliionen in Schichtgitteroxiden zu Änderungen der Kristallstruktur, welche auch die elektronische Struktur beeinflusst. In Versuchen mit teilweise deinterkaliertem $Na_{0,6}CoO_2$ wurden Verzerrungen für den Co-O-Co Bindungswinkel von etwa 6° gemessen, dies entspricht in einer trigonalen Verzerrung des CoO_6 Oktaeders [52]. Diese Verringerung der Symmetrie beeinflusst auch die energetische Lage der einzelnen 3d Orbitale. Konkret wird für Na_xCoO_2 ein Übergang von der idealen O_h zu einer D_{3d} Symmetrie beobachtet, was zu einer Aufspaltung der t_{2g} Zustände in ein a_{1g} Orbital und zwei e_g' Orbitale¹ führt (Abbildung 7). Die Besetzung der e_g' Zustände ist dabei gegenüber den a_{1g} Zuständen bevorzugt [36, 37, 41, 53-57], für Co^{3+} bzw. Co^{4+} ergibt sich somit eine Elektronenkonfiguration von $e_g'^4 a_{1g}^2$ bzw. $e_g'^4 a_{1g}^1$. Mitunter wird jedoch für teilinterkalierte Schichtgitteroxide davon ausgegangen, dass auch e_g' Zustände Löcher aufweisen [28, 53, 54]. Einschätzungen zum Betrag der trigonalen Verzerrung reichen von quasi keiner Energiedifferenz der Orbitale bei Koshibae & Maekawa [58] bis zu etwa 1 eV bei Wu et al. [59], neuere Arbeiten gehen meist von etwa 0,2-0,3 eV aus [54-56].

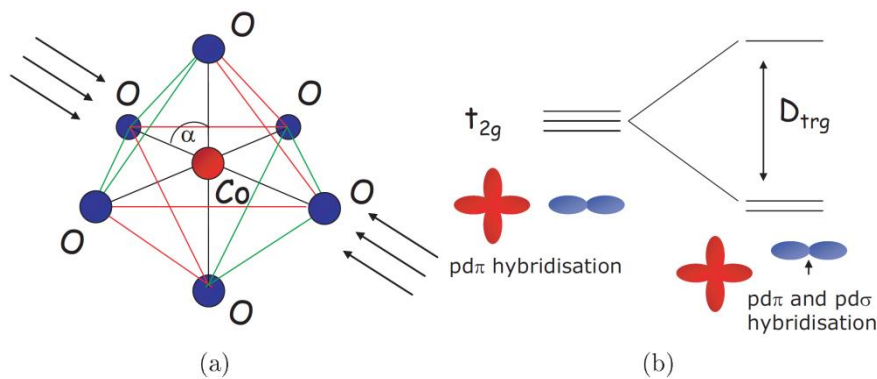


Abbildung 7: (a) Verzerrung des CoO_6 Oktaeders; (b) resultierende Aufspaltung der t_{2g} Zustände [31]

Variation besetzter und unbesetzter Zustände mit Deinterkalation

Zur Entwicklung der elektronischen Zustände der Schichtgitteroxide Li_xCoO_2 und Na_xCoO_2 mit der Deinterkalation liegen in der Literatur einige Untersuchungen vor. Dupin et al. beobachteten für Li_xCoO_2 eine Verbreiterung der Co3d Zustände hin zu höheren Bindungsenergien und erklären dies mit der Oxidation des Kobalts [60, 61]. Ensling konnte diese Verbreiterung ebenfalls beobachten und sieht im Li_xCoO_2 Valenzband Komponenten für Co^{3+} und Co^{4+} bei Bindungsenergien von 1 bzw. 2 eV [40, 62]. Die Co3d Zustände verschieben sich während der Deinterkalation des Materials um etwa 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Dieses Verhalten erklärt sich durch ein Verschieben des Fermi-niveaus und wurde mehrfach an Na_xCoO_2 und Li_xCoO_2 gemessen [40, 56, 62, 63]. Weiterhin kommt es mit Deinterkalation von Na_xCoO_2 und Li_xCoO_2 zu einer stärkeren Mischung der Co3d und O2p Valenzbandzustände [38, 40, 57, 60, 61]. Neuere UV-photoelektronenspektroskopische

¹ Zur Unterscheidung der e_g Zustände werden jene e_g Orbitale welche bei der trigonalen Verzerrung aus t_{2g} Orbitalen entstehen e_g' benannt

Analysen zum Valenzband von Li_xCoO_2 zeigen auch experimentell das Aufspalten der t_{2g} Zustände in a_{1g} und e_g' Zustände aufgrund der trigonalen Verzerrung [55, 56] (siehe Abbildung 8). Die energetisch höher gelegenen a_{1g} Zustände sind bei niedriger interkalierten Stöchiometrien schwächer besetzt.

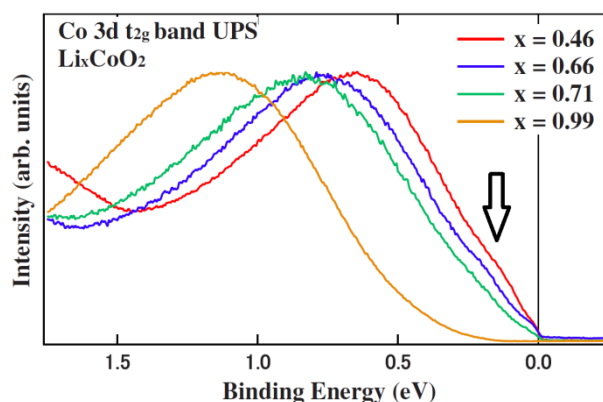


Abbildung 8: UPS Spektren des Co3d Bereichs von Li_xCoO_2 Einkristallen verschiedener Interkalationsgrade [55]. Für niedrige Alkaligehalte führt die Aufspaltung der t_{2g} Zustände zu einer leichten Schulter in der Emission (markiert mit einem Pfeil).

Die Auswirkungen des Aufspaltens der t_{2g} Orbitale mit der Deinterkalation zeigen sich nicht nur in Valenzbandmessungen, sondern mitunter deutlicher in Röntgenabsorptionsmessungen (also in den unbesetzten Zuständen). Mit steigender Deinterkalation nimmt im Allgemeinen die Aufspaltung der (ehemaligen) t_{2g} Orbitale zu [31, 57]. Aufgrund der unterschiedlichen Orbitalsymmetrie ist es möglich, e_g bzw. e_g' und a_{1g} Orbitale deutlich zu unterscheiden [31, 36, 41, 57]. Mizokawa et al. und Simonelli et al. gehen davon aus, dass Elektronenlöcher in a_{1g} Orbitalen von Li_xCoO_2 verhältnismäßig beweglich sind, wohingegen Löcher in e_g Zuständen nahezu ortsfest sind [36, 57]. Die Vakanzen innerhalb der e_g tragen somit zur Ladungskompensation der Lithiumionenvakanzen bei, wohingegen Löcher im a_{1g} Band für die hohe Leitfähigkeit von Li_xCoO_2 verantwortlich gemacht werden [57]. Hinsichtlich der erwähnten Untersuchungen zu unbesetzten Zuständen teilinterkalierter Schichtgitteroxide ist erwähnenswert, dass eine Änderung des Interkalationsgrades wesentlich intensivere Änderungen in den sauerstoff- als in den kobaltabgeleiteten Zuständen hervorruft [31, 57, 59, 64]. Dieses Verhalten deutet auf eine starke Hybridisierung der Kobalt- und Sauerstoffzustände und/oder einen Redoxprozess des Sauerstoffs hin. Ensling et al. beobachten für Li_xCoO_2 erst im irreversiblen Bereich der Interkalation Änderungen der Sauerstoff-Absorptionskante (siehe Abschnitt 2.6.2) [62]. Mizokawa et al. sehen hingegen bereits bei einem Interkalationsgrad von 0,66 Lithium/Kobalt deutliche Änderungen in der Sauerstoff K-Kanten Signatur [57]. Für Na_xCoO_2 ist bereits für Interkalationsgrade die allgemein als reversibel angesehen werden, eine deutliche Änderung der Sauerstoff K-Kante berichtet [31, 59, 64]. Valkepää et al. beobachten ferner eine mit der Deinterkalation von Na_xCoO_2 steigende Komponente im Absorptionsspektrum, welche Sauerstoffdefektzuständen zugeordnet wird [64].

Sauerstoffdefektzustände

Abgesehen von den diskutierten Valenzbandzuständen der hybridisierten Co3d und O2p abgeleiteten Orbitale werden für die elektronische Struktur von NaCoO₂ mitunter Einflüsse von Sauerstoffdefekten diskutiert. In Arbeiten unter Beteiligung von Molenda wurde vielfach postuliert, dass es innerhalb der Bandlücke elektronische Defektzustände durch Abweichungen von der nominellen Sauerstoffstöchiometrie Na_xCoO_{2-y} gibt. Diese Defektzustände werden im Verlauf der reversiblen Interkalation von Natriumionen in das Material mit von den zeitgleich eingelagerten Elektronen besetzt. Dies führt, wie in Abschnitt 2.1.2.1 dargelegt, zu einem treppenstufenartigen Spannungsverlauf von NaCoO₂ basierten Zellen. In Simulationsrechnungen konnte die Existenz solcher Sauerstoffdefektzustände berechnet und mit Potentialstufen korreliert werden [39, 65-67]. Weiterhin konnte durch eine Variation der Sauerstoffgitterparameter gezeigt werden, dass diese einen erheblichen Einfluss auf die Bandlücke haben [39, 65-67].

2.2.3 Kernniveau XPS Signatur von NaCoO₂

Da die wesentliche Analysemethode dieser Arbeit die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist, soll an dieser Stelle ein kurzer Einblick in die XPS Signatur der wichtigsten Kernniveauemissionen von NaCoO₂ gegeben werden. Wie bereits ausgeführt, kann NaCoO₂ in unterschiedlichen Interkalationsgraden vorliegen, oft wird deshalb auch von Na_xCoO₂ gesprochen. Die verschiedenen Interkalationsgrade des Schichtgitteroxids beeinflussen die XPS Signatur, da sich, wie in den letzten beiden Abschnitten dargelegt, die kristallographische und elektronische Struktur des Materials mit dem Interkalationsgrad ändert. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit lagen wenige detaillierte XPS Untersuchungen zu NaCoO₂ vor, es bietet sich deshalb teilweise an, auf Daten zum eng verwandten Schichtgitteroxid LiCoO₂ zurückzugreifen. Die Validität dieser Praxis zeigt sich beispielsweise in der Untersuchung von Galakhov et al. [34], in der sich für die Kobaltspektren der beiden Materialien deutliche Gemeinsamkeiten zeigen.

Co2p

Das Co2p Kernniveau zeigt im XPS Spektrum eine komplexe Struktur welche von zahlreichen Effekten beeinflusst wird. Die Grundlagen dieser Effekte sind in Abschnitt 2.6.1 dargelegt. Aufgrund der Spin-Bahn Kopplung ist die Co2p Emission in eine Co2p_{1/2} und Co2p_{3/2} Emission aufgeteilt, welche etwa 15 eV separiert sind [68]. Durch Ladungstransfereffekte kommt es bei Kobaltoxiden weiterhin zu einer ausgeprägten Satellitenstruktur, welche Aufschluss über den Oxidationszustand des Kobaltkations geben kann.

Im teilinterkalierten Schichtgitteroxid Na_xCoO₂ liegt Kobalt sowohl im Oxidationszustand Co³⁺ als auch Co⁴⁺ vor. Die Hauptemission liegt somit bei 779-780,5 eV, wobei der Co⁴⁺ Anteil eine hochenergetische Flanke hervorruft [31, 69, 70]. Für Co³⁺ zeigt sich in Schichtgitteroxiden eine ausgeprägte Satellitenemission bei etwa 9-10 eV höheren Bindungsenergien [34, 40, 63, 71]. Die Co⁴⁺ zugeordnete Satellitenemission erscheint bei

etwa 3-4 eV höheren Bindungsenergien und ist somit nicht klar von der Hauptemission getrennt [40]. Weiterhin kann es in Schichtgitteroxiden zu einem gewissen Anteil von Co^{2+} als Defekt² kommen [11], was sich durch eine Satellitenemission bei etwa 5-6 eV höheren Bindungsenergien als die Hauptkomponente zeigt [34, 40]. Eine Übersicht über die verschiedenen $\text{Co}2p$ Emissionen mit zugehörigen Satelliten ist an Abbildung 9a gegeben.

Simulationsrechnungen von Mesilov et al. zeigten für reine Co^{3+} Zustände bei einer starken Kobalt-Sauerstoff Hybridisierung eine deutliche Schulter der Hauptemission zu höheren Bindungsenergien [71] (siehe Abbildung 9b). Diese Hybridisierungsschulter überlagert sich mit den in realen Proben zu erwartenden Emissionen durch Co^{2+} und Co^{4+} Anteile.

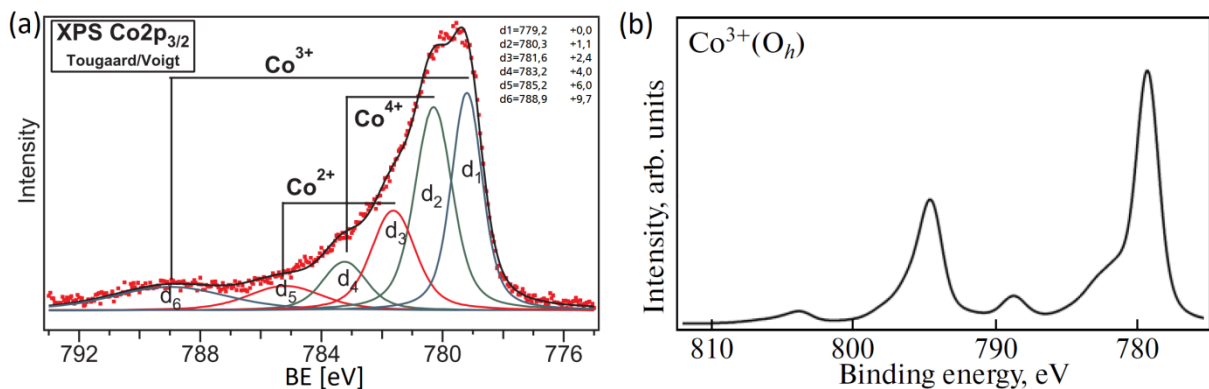


Abbildung 9: (a) $\text{Co}2p_{3/2}$ XPS Spektrum einer verunreinigten LiCoO_2 Dünnschicht mit Hauptemissionen und zugehörigen Satelliten der Oxidationszustände Co^{2+} , Co^{3+} und Co^{4+} [40]; (b) Simuliertes $\text{Co}2p$ XPS Spektrum von Co^{3+} Ionen mit starker Sauerstoffhybridisierung [71].

Na1s

Das emissionsstärkste Natrium Kernniveau zeigt nach Kroll eine asymmetrische Emission welche im Zusammenhang mit den in Abschnitt 2.2.1 diskutierten unterschiedlichen Positionen der Natriumionen zwischen den CoO_2 Ebenen steht (siehe Abbildung 10) [31]. Die über gemeinsame Kanten mit sechs CoO_6 Oktaedern koordinierten Na^+ (Na_e) weisen hierbei eine etwa 1,5 eV geringere Bindungsenergie auf als die über gemeinsame Flächen mit zwei CoO_6 Oktaedern koordinierten Na^+ (Na_f). Diese Zuordnung der Emissionen zu den Gitterpositionen erfolgte anhand der Berechnungen von Jorgensen et al. [25]. Lee et al. haben für gesputterte Dünnschichten von Na_xCoO_2 symmetrische Na1s Emissionen im selben Bindungsenergiebereich wie Kroll gemessen [72]. Aufgrund der breiten von Lee et al. gemessenen Na1s Emission ist jedoch davon auszugehen, dass die zwei von Kroll gemessenen Komponenten bei Lee et al. ebenfalls vorhanden waren. Die bei Kroll verwendeten Einkristallproben besitzen eine besser definierte Oberfläche und es können feinere Details in der XPS Struktur aufgelöst werden.

² Beispielsweise ist Kobalt unmittelbar an der Probenoberfläche nicht vollständig von Sauerstoff umgeben, dies kann zum Co^{2+} Oxidationszustand führen.

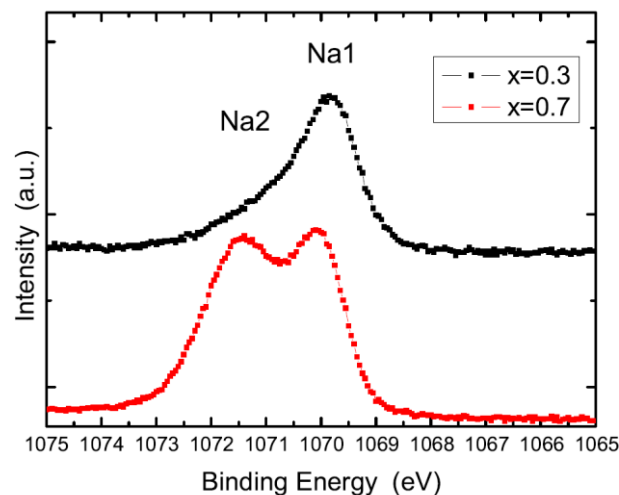


Abbildung 10: Na1s Kernniveaumission unterschiedlich interkalierter Einkristallproben nach Kroll [31]. Es ist eine deutlich asymmetrische Emission zu erkennen, welche der Natriumordnung innerhalb des Materials zugeordnet wird. Na1 ($=\text{Na}_e$) bezeichnet hier ein Natriumion welches über gemeinsame Kanten mit sechs CoO_6 Oktaedern koordiniert ist, Na2 ($=\text{Na}_i$) bezeichnet ein Natriumion welches über gemeinsame Flächen mit zwei CoO_6 Oktaeder koordiniert ist.

O1s

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit lagen keine Literaturdaten für die O1s Emissionen von NaCoO_2 vor. Aufgrund der ähnlichen CoO_2 Ebenen kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die O1s Emission von NaCoO_2 nahezu identisch zu anderen Schichtgitteroxiden wie LiCoO_2 ist. Für Li_xCoO_2 beobachtet man normalerweise eine symmetrische O1s Emission bei etwa 529 eV [40, 63, 73, 74]. Weiterhin kann es bei sehr oberflächensensitiven Messungen zu einer weiteren Emission bei ca. 2 eV höheren Bindungsenergien kommen, welche durch Sauerstoff direkt an der Probenoberfläche hervorgerufen wird [75, 76]. Aufgrund der nur einseitig vorhandenen Elektronendonatoren um diesen Sauerstoff³ kommt es zu einer lokal geringeren Elektronendichte, welche sich in höheren Bindungsenergien zeigt.

In der Arbeit von Kroll wurde das O2s Niveau von Na_xCoO_2 Einkristallen mittels XPS gemessen [31]. Es zeigte sich hier eine asymmetrische Struktur mit einem Emissionsmaximum bei 23 eV und einer Schulter zu höheren Bindungsenergien. Diese Emission wird von Kroll jedoch nicht weiter diskutiert.

2.2.4 Elektrodenpotential

Bei der Verwendung von NaCoO_2 als Kathodenmaterial in Interkalationsbatterien ist unter anderem sein Elektrodenpotential von Interesse. Modellzellen mit einer metallischen Natriumanode (bei der man von einem konstanten Potential ausgehen kann) und NaCoO_2 Kathode zeigen beim Zyklieren eine treppenstufenartige Entwicklung der Zellspannung in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad (siehe Abbildung 11b). Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch für andere Kathodenmaterialien der Formel NaMO_2 [30], jedoch nicht für alle [77]. Zur Erklärung dieses Verhaltens existieren in der Literatur zwei grundlegende Ansätze:

³ Sowohl das Alkaliion als auch das Kobaltion wirken in ACoO_2 Schichtgitteroxiden als Elektronendonatoren

Weit verbreitet ist das Erklärungsmodell aufeinanderfolgender Phasenumwandlungen des Kathodenmaterials durch Ordnungsprozesse der Natriumionen (siehe Abschnitt 2.2.1). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von Berthelot et al. in der Na_xCoO_2 in einer Modellzelle mit Flüssigelektrolyt zyklert wurde und zeitgleich XRD Messungen durchgeführt wurden [7]. Die Korrelation von elektrochemischen und kristallographischen Daten zeigt den Zusammenhang von Phasenumwandlungen mit dem beobachteten Stufenverhalten des Potentials.

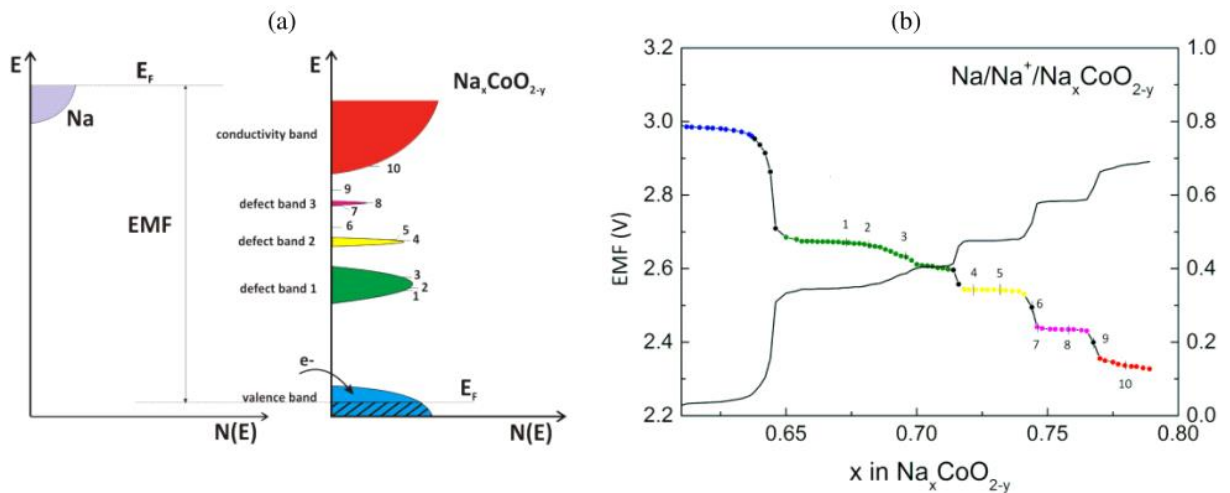


Abbildung 11: (a) Elektronische Struktur von Natriumanode und Na_xCoO_2 Kathode mit Defektzuständen innerhalb der Bandlücke [65]; (b) Spannungsverlauf einer $\text{Na}/\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_{2-y}$ Zelle mit Korrelation der Spannungsplateaus zu berechneten Defektbändern [65].

Eine alternative Erklärung für die Unterschiede im Potentialverlauf zwischen NaCoO_2 und dem verwandten Material LiCoO_2 stützt sich auf die elektronische Struktur des Kathodenmaterials. Unter Berücksichtigung der in der Vergangenheit festgestellten Dominanz des elektronischen Anteils [18] des Elektrodenpotentials ist dieser Ansatz ausgesprochen interessant [11]. Simulationsrechnungen von Molenda et al. [39, 65] betrachten sowohl LiCoO_2 als auch NaCoO_2 . Die in der Elektrochemie beobachteten Potentialverläufe konnten in dieser Arbeit gut mit den berechneten elektronischen Zustandsdichten korreliert werden. Für LiCoO_2 zeigt sich ein recht einfaches Bild: Das Fermi-niveau liegt für ein voll interkaliertes Kathodenmaterial innerhalb der Bandlücke, sobald das Material deinterkaliert wird, werden Lithiumionen und Elektronen ausgelagert. Innerhalb der Bandlücke verschiebt diese Auslagerung von Elektronen das Fermi-niveau sehr schnell; sobald das Fermi-niveau die besetzten Zustände am Valenzbandmaximum erreicht, ist keine Verschiebung mehr zu beobachten. Aufgrund dieser elektronischen Struktur zeigt eine $\text{Li}/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Zelle einen Potentialverlauf mit einem ausgeprägten Spannungsplateau ca. 1 V über der offenen Klemmspannung. Im Fall von NaCoO_2 wurden von Molenda et al. Sauerstoffdefektzustände innerhalb der Bandlücke berechnet [66, 67] (siehe Abbildung 11a). Diese Zustände sorgen dafür, dass das Fermi-niveau vom Ausgangszustand nicht sofort bis zum Valenzbandmaximum verschoben wird, sondern nur bis zu einem Defektband. Sobald eine entsprechende Anzahl Natriumionen und Elektronen ausgelagert ist, ist ein Defektband innerhalb der Bandlücke geleert, das Fermi-niveau wird wieder verschoben. Aufgrund multipler Defektzustände ergibt sich für eine $\text{Na}/\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_{2-y}$ Zelle ein treppenstufenartiger

Spannungsverlauf mit mehreren Spannungsplateaus. Jedes Spannungsplateau entspricht dabei einem Defektband, die Höhe der Potentialstufen entspricht hierbei dem Abstand zwischen den Defektzuständen.

2.2.5 Weitere Eigenschaften von NaCoO₂

Abgesehen von der potentiellen Nutzung als Kathodenmaterial für Interkalationsbatterien besitzt das Schichtgitteroxid NaCoO₂ weitere Eigenschaften, die in der Forschung von Interesse sind. Da im Rahmen dieser Arbeit fundamentale Eigenschaften des Materials untersucht werden, sind Studien anderer Forschungsbereiche von großem Nutzen. An dieser Stelle soll deshalb ein kurzer Einblick in die innerhalb der Literatur stark berücksichtigten weiteren Eigenschaften von NaCoO₂ gegeben werden. Diese werden, wie auch Interkalationelektroden, durch die Lage und Besetzung von Co3d und O2p Elektronenzuständen definiert. Für ein tieferes Verständnis der Materialeigenschaften sind mitunter Charakterisierungstechniken wünschenswert, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten (beispielsweise magnetische Messungen). Arbeiten zum Material Na_xCoO₂ mit Fokus auf andere Eigenschaften können hier aufschlussreich sein. Da der Fokus dieser Arbeit klar auf dem Verständnis von NaCoO₂ in der Anwendung als Interkalationskathode liegt, sind die folgenden Abschnitte bewusst kurz gehalten.

Supraleitung

Nachdem im Jahre 1987 durch Wu et al. erstmals Supraleiter mit einer Sprungtemperatur oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff gefunden wurden [78], nahm das Interesse an Hochtemperatursupraleitern schlagartig zu. Da sowohl der erste, als auch der meistverbreitete Hochtemperatursupraleiter zur Klasse der Oxocuprate gehört [78, 79], gab es ein starkes Interesse am fundamentalen Verständnis dieser Materialklasse. Zu diesem Zwecke haben zahlreiche Arbeitsgruppen im Bereich der 3d Übergangsmetalloxide nach weiteren supraleitenden Verbindungen gesucht. Die erste kupferfreie Verbindung in diesem Gebiet, welche supraleitende Eigenschaften zeigte, war Na_{0,35}CoO₂ · 1,3H₂O. Takada et al. beobachteten 2003 einen ausgeprägten Diamagnetismus für Na_{0,35}CoO₂ · 1,3H₂O unterhalb von 5 K [80]. Supraleitung trat in dieser Studie jedoch nur für Proben auf, welche einen Kontakt mit Wasser hatten. Mittels XRD konnte eine deutliche Zunahme des Ebenenabstands für diese Proben festgestellt werden. Eine Einlagerung von Wasser zwischen den CoO₂ Ebenen führt hier zu einer Separation der Ebenen, welche essenziell für die Supraleitung ist. Der Gitterparameter c für Proben mit Wassereinlagerung beträgt nach Schaak et al. etwa 2 nm, also etwa doppelt so viel wie für das Ausgangsmaterial Na_xCoO₂ [81]. Takada et al. betrachten Na_{0,35}CoO₂ · 1,3H₂O als ein System welches elektronisch gesehen von Co⁴⁺ Ionen in low Spin Konfiguration dominiert wird. Durch das vorhandene Natrium kommt es dabei zu einer gewissen Elektronendotierung. Eine Variation des Interkalationsgrades von Schaak et al. führte zu einem Phasendiagramm der Supraleitung von Na_xCoO₂ · yH₂O [81]. Die beobachtete Sprungtemperatur T_c ist dabei stark abhängig vom Interkalationsgrad (sowohl H₂O als auch Na Interkalation) und zeigt ein Maximum bei Na_{0,3}CoO₂ · 1,3H₂O. Die hohe Sensibilität der supraleitenden Eigenschaften wurde von Schaak et al. mit dem

Oxidationszustand des Kobalt in Zusammenhang gebracht. Aufgrund der bereits erwähnten trigonalen Verzerrung gehen Schaak et al. von einer Aufspaltung der $\text{Co}3d_{t_2g}$ Zustände aus, bei der die resultierenden e_g' Zustände energetisch abgesenkt werden, während die Elektronen der a_{1g} Zustände eine höhere Energie besitzen. Bei reinem Co^{4+} kommt es nach diesem Modell zu einem halb besetzten $\text{Co}3d-a_{1g}$ Band, ähnlich zur Situation in La_2CuO_4 . Das vorhandene Natrium sorgt für eine Elektronendotierung, welche bei einem Wert von 0,3 die Sprungtemperatur maximiert, ein ähnliches Verhalten wurde für Cuprate bei einer Dotierung von 0,15 beobachtet.

Thermoelektrizität

Bereits in frühen Untersuchungen zu den Transporteigenschaften von Na_xCoO_2 von Molenda et al. wurden auch thermoelektrischen Eigenschaften beschrieben [82]. Eine dedizierte Betrachtung der thermoelektrischen Eigenschaften von NaCo_2O_4 Einkristallen erfolgte jedoch erst durch Terasaki et al. [83]. Der Vergleich mit einem konventionellen Thermoelektrikum (Bi_2Te_3) zeigte, dass der beobachtete Seebeckkoeffizient S von NaCo_2O_4 etwa halb so groß war. Durch den wesentlich geringeren spezifischen elektrischen Widerstand ρ ist die kombinierte Eigenschaft S^2/ρ , welche die Leistung eines thermoelektrischen Materials widerspiegelt, allerdings bei NaCo_2O_4 etwas größer. Weiterhin beobachtete Terasaki eine geringe Ladungsträgermobilität bei gleichzeitig geringem elektrischem Widerstand für NaCo_2O_4 , woraus auf eine hohe Ladungsträgerzahl geschlossen werden konnte. Dies widersprach damals den gängigen Theorien für gute Thermoelektrika und zeigte, dass elektrischer Widerstand und Seebeckkoeffizient unabhängig voneinander sind. Diese grundlegenden Beobachtungen an NaCo_2O_4 Einkristallen führten zu zahlreichen Studien bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften im Na_xCoO_2 System. Wang et al. [84] konnten dabei die unerwartet hohen Seebeckkoeffizienten von NaCo_2O_4 Einkristallen auf Grundlage der Spinentropie erklären. Im Lochleiter Na_xCoO_2 ist ein Ladungsfluss gleichzeitig eine Fluktuation der $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ Zustände, welche jeweils low Spin konfiguriert sind. Ein Ladungsträgerstrom ist somit zwangsläufig eine Beeinflussung der Spinentropie, welche wiederum den Seebeckkoeffizienten beeinflusst. Durch Messungen des Seebeckkoeffizienten unter Einfluss eines äußeren Magnetfelds konnte der Einfluss der Spinentropie quantifiziert werden. Bei Raumtemperatur beträgt der spinentropiebasierte Anteil am Seebeckkoeffizienten etwa $2/3$. Lee et al. untersuchten im System Na_xCoO_2 die Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften vom Interkalationsgrad [85]. Proben mit Interkalationsgraden $> 0,5$ zeigten ein Maximum des Seebeckkoeffizienten bei Temperaturen von etwa 100 K. Für $\text{Na}_{0,85}\text{CoO}_2$ wurde die kombinierte Eigenschaft $S^2/\rho\kappa$ (κ =thermische Leitfähigkeit) bei 80 K auf das 40fache des NaCo_2O_4 Einkristalls bestimmt.

2.3 Feststoffelektrolyte

Ein wesentlicher Aspekt moderner Batterieforschung ist das Bestreben, alle flüssigen Komponenten einer Batterie zu substituieren. In momentanen Interkalationsbatterien betrifft dies den Elektrolyten, welcher heutzutage üblicherweise eine Lösung von Lithiumsalzen in organischen Lösemitteln ist. Der Schritt von flüssigen zu festen Elektrolyten wird aus

verschiedenen Gründen angestrebt: Feststoffelektrolyte sind oftmals mechanisch stabil gegen das Wachstum von metallischen Dendriten, was die Nutzung von metallischen Alkalianoden ermöglicht, welche wesentlich höhere Energiedichten aufweisen als konventionelle Graphitanoden. Weiterhin erhofft man sich durch die Reduktion des Elektrolytanteils innerhalb einer Zelle eine gesteigerte Energiedichte. Viele momentan untersuchte Feststoffelektrolyte sind anorganische Oxide, weshalb eine Batterieanwendung bei wesentlich höheren Temperaturen möglich ist. Der Tausch von organischen Flüssigkeiten gegen anorganische Feststoffe sorgt weiterhin dafür, dass eine äußerst feuergefährliche Batteriekomponente ersetzt wird, was zu wesentlich sichereren Batterien führt.

Zum Stand dieser Arbeit hat sich kein Feststoffelektrolyt klar als zu präferierendes Material für kommende Batteriegenerationen gezeigt. Da die Entwicklung von neuartigen Feststoffelektrolyten kein Bestandteil dieser Arbeit war, wird an dieser Stelle nur ein Einblick in den grundsätzlichen Aufbau der hier verwendeten Feststoffelektrolyte gegeben. Mit allen im Folgenden diskutierten Elektrolyten wurden Feststoffbatterien mit Schichtgitteroxidkathoden gebaut.

Ein grundlegendes Problem von Feststoffelektrolytmaterialien bei der Verwendung in Batterien ist die häufig vorliegende thermodynamische Instabilität in Kontakt zum Alkalimetall [86]. Dies führt zu einer mehr oder weniger kritischen Reaktionsschicht an der Alkali/Elektrolyt Grenzfläche. Eine solche Reaktionsschicht kann relativ unkritischer Art sein, wenn die Ausbildung oder das Wachstum der Reaktionsschicht stark kinetisch gehemmt sind, beispielsweise durch eine Selbstpassivierung. Sollte es aber zu Reaktionsprodukten kommen, welche ionisch und elektronisch leitfähig sind, setzt sich die Reaktion zwischen Alkali und Elektrolyt fort, so dass es final zu einem internen Kurzschluss der Batterie kommen kann [87].

2.3.1 Na- β'' -Al₂O₃

Im quasibinären Phasendiagramm der Oxide Na₂O und Al₂O₃ gibt es verschiedene Mischphasen [88], welche teilweise beachtliche Leitfähigkeiten für Natriumionen aufweisen. Im Konzentrationsbereich Na₂O·8-11Al₂O₃ bzw. Na₂O·5-7Al₂O₃ findet man die β bzw. β'' Phase. Beide Phasen zeichnen sich aus durch Ebenen hoher Natriumionenleitfähigkeit, welche durch dicht gepackte spinellartige Aluminiumoxidebenen getrennt sind [89, 90] (Abbildung 12). Aufgrund der größeren relativen Menge an Natriumionen ist die Leitfähigkeit in der β'' -Phase höher als in der β -Phase. Generell sind die Leitfähigkeiten für Einkristalle beider Phasen um ein bis zwei Größenordnungen höher als für polykristalline Materialien [89-93]. Handelsübliche ionenleitende Keramiken weisen bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm auf [91].

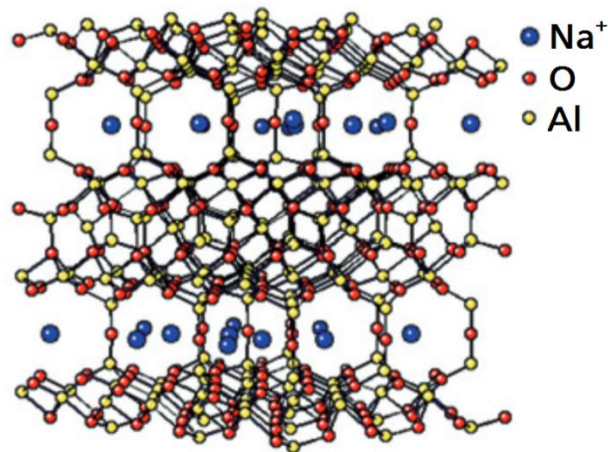


Abbildung 12: Struktur von $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ adaptiert nach [94].

Um die Ionenleitfähigkeit von $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu optimieren, wird üblicherweise ein gewisser Anteil der Al^{3+} Ionen durch ein- und zweiwertige Ionen der ersten beiden Hauptgruppen ausgetauscht [89, 90]. Diese lokalen, negativen Ladungen werden durch einen erhöhten Natriumgehalt kompensiert. Die somit eingestellte höhere Ladungsträgerkonzentration führt zu einer gesteigerten Ionenleitfähigkeit. Weiterhin ist eine Beimengung von bis zu 15 % ZrO_2 hilfreich, um die mechanischen Eigenschaften der ionenleitenden Keramik zu verbessern [90, 95]. Ein hoher ZrO_2 -Anteil sorgt für schlechtere Transporteigenschaften, was aber im Anwendungsfall oft toleriert werden kann [90, 95].

Heute übliche Anwendungen für $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Feststoffelektrolyte sind Natrium-Schwefel und Natrium-Nickelchlorid Batterien. Bei beiden Konzepten handelt es sich um Thermalbatterien, d. h. die Elektroden sind aufgrund erhöhter Einsatztemperaturen in flüssiger Form, getrennt durch einen festen keramischen Elektrolyt [96]. Die Batterieanwendung bei etwa 300 °C in den genannten Batteriekonzepten sorgt für wesentlich höhere Leitfähigkeiten des $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Gleichzeitig sind Degradationsmechanismen an den Elektrolyt-Elektroden Grenzflächen jedoch nicht mehr kinetisch gehemmt, weshalb ein chemisch sehr stabiler Elektrolyt erforderlich ist. Ein Modellexperiment von $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Kontakt zu metallischem Natrium von Wenzel et al. zeigte keine Reaktivität an der Grenzfläche, weshalb hier von thermodynamischer Stabilität auszugehen ist [87].

2.3.2 NASICON

Unter der Bezeichnung NASICON (NATrium Super Ion CONductor) versteht man eine Skelettstruktur aus Metalloxidoktaedern und Polyanionentetraedern. Die verschiedenen Polyeder sind dabei über geteilte Sauerstoffecken verknüpft [97, 98] (siehe Abbildung 13). Innerhalb der dreidimensionalen Perkulationszwischengitterstruktur befinden sich mobile Alkaliionen, deren Elektronen die Skelettstruktur des NASICON stabilisieren. Goodenough et al. beobachteten bereits 1976 in $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ einen geringen ionischen Widerstand von 5 Ω/cm bei 300 °C [99]. Durch Ändern der MeO_6^{n+} und XO_4^{n-} Gruppen ist es möglich, die NASICON Struktur recht vielfältig zu variieren [98]. Die Substitution der strukturbildenden Elemente passt dabei die Zwischengitterstruktur an unterschiedliche Alkaliionen an, weshalb es auch NASICON Materialien gibt, welche erfolgreich als

Feststoffelektrolyte für Lithiumionen-Batterien genutzt werden [100, 101]. Durch die große Spannweite an möglichen Zentralionen innerhalb der Polyeder ist es weiterhin möglich, Ionen durch niedriger valente zu substituieren. Dies erlaubt eine einfache Variation des Alkaligehalts des Systems und somit eine Optimierung der Leitfähigkeit; wichtig ist lediglich eine nicht zu starke Änderung der Polyedergröße [102].

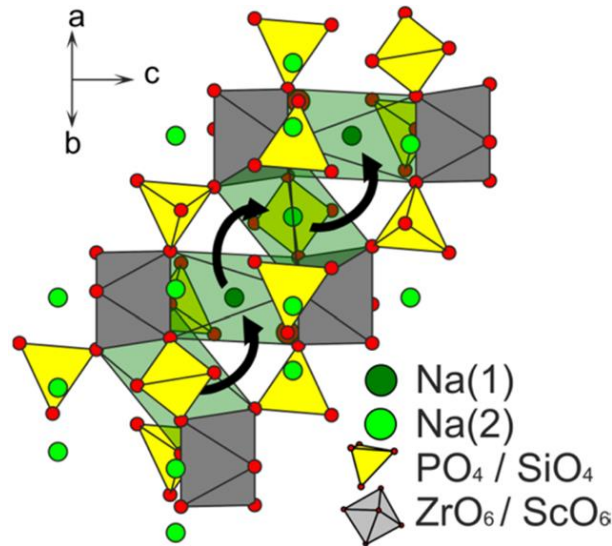


Abbildung 13: Struktur eines NASICON Materials mit partieller Substitution der Zr^{4+} Ionen durch niedriger valente Sc^{3+} Ionen mit vergleichbarem Ionenradius [103].

Ein Problem vieler NASICON Materialien sind die Grenzflächeneigenschaften zu Alkalimetallen. Im Fall von natriumionenleitendem NASICON gibt es Untersuchungen, die eine Reduktion des NASICON durch flüssiges Natrium beobachten [104]. Zhou et al. gehen allerdings von einer vorteilhaften Selbstpassivierung des Materials bei der Reaktion mit flüssigem Natrium aus [104]. Für lithiumionenleitende NASICON Materialien sind TiO_6 Oktaeder ein wesentlicher Strukturbestandteil, welcher jedoch im Kontakt zu Lithium problematisch ist. Metallisches Lithium führt hier zu Ti^{3+} haltigen Reaktionsprodukten [105], die elektronisch leitfähig sind. Für die Anwendung von NASICON als Lithiumionenleiter in Kontakt zu metallischem Lithium ist daher eine Schutzschicht zwingend erforderlich [106, 107].

2.3.3 LiPON

Der Name LiPON leitet sich von den atomaren Spezies innerhalb dieses amorphen Materials ab. Oftmals wird LiPON als lithiumdefizitäres Lithiumphosphat (Li_3PO_4), bei dem ein Teil des Sauerstoffs durch Stickstoff substituiert ist, betrachtet [108]. Diese Substitutionsreaktion wurde zunächst in stickstoffhaltiger Atmosphäre an ausgedehnten Glasproben beobachtet, dabei zeigte sich eine erhöhte chemische Stabilität nach der Nitridierung [108, 109]. 1992 gelang es Bates et al. dünne Schichten von LiPON durch reaktives Sputtern eines Li_3PO_4 Targets in Stickstoffplasma herzustellen [110].

Die Struktur von LiPON (siehe Abbildung 14) entspricht einem lithiumhaltigen Phosphatglas, wobei der Austausch des zweibindigen Sauerstoffs gegen dreibindigen Stickstoff der entscheidende Prozess für die Ausbildung eines räumlichen Netzwerks ist [108, 111, 112]. In

Ermangelung einer Kristallstruktur wird die Bindungsordnung in diesem Material meist anhand anderer Strukturparameter beschrieben. Je nach Vernetzung innerhalb des LiPON unterscheidet man zwischen bindendem/brückenbildendem (O_b) und nicht bindendem/brückenbildendem Sauerstoff (O_{nb}) bzw. zweifach (N_d) und dreifach (N_t) koordiniertem Stickstoff. Die Verhältnisse dieser Komponenten O_b/O_{nb} und N_t/N_d beschreiben die Natur des LiPON Netzwerks.

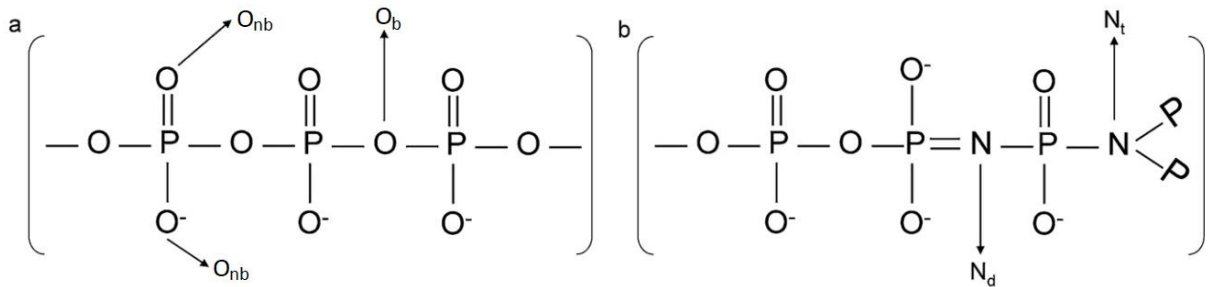


Abbildung 14: Strukturausschnitt eines Phosphatglases (a) und eines nitridierten Phosphatglases (b) nach [112]. O_b / O_{nb} bezeichnen brückenbildenden und nicht brückenbildenden Sauerstoff; N_t und N_d bezeichnen zwei und dreifach koordinierten Stickstoff.

In der Vergangenheit gab es zahlreiche Untersuchungen zum Einfluss der Abscheideparameter von LiPON Dünnschichten auf die Struktur und Eigenschaften dieses Materials [111, 113-115]. Da es sich bei der Abscheidung mittels reaktiver Sputterdeposition um einen hochkomplexen Prozess handelt, ist eine verlässliche Vorhersage der Elektrolyteigenschaften anhand der Abscheideparameter nur begrenzt möglich [111]. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass ein hoher Anteil an dreifach vernetztem Stickstoff und brückenbildenden Sauerstoff für eine hohe Ionenleitfähigkeit sorgt [111]. Die Leitfähigkeiten von LiPON Dünnschichten liegen dabei im Bereich von 10^{-6} S/cm [110, 111]. Die ionische Leitfähigkeit ist wesentlich schlechter als bei anderen Feststoffelektrolyten. Aufgrund der üblichen Anwendung von LiPON als Dünnschicht, ist der resultierende Elektrolytwiderstand innerhalb der Batterie allerdings vergleichbar.

Das große Interesse an LiPON als Feststoffelektrolyt begründet sich durch die guten Grenzflächeneigenschaften zu metallischem Lithium und dem weiten möglichen Prozessfenster. Da mittels Elektrochemie keine Anzeichen für eine Reaktion beobachtet wurden, ging man lange von einer Stabilität von LiPON gegenüber metallischem Lithium aus [107, 110, 116]. Untersuchungen von Schwöbel et al. zeigten erstmals, dass es auch an dieser Grenzfläche Reaktionen gibt [111, 117]. Die Degradation des LiPON führt hier jedoch zu einer passivierenden, elektronisch nicht leitenden Schicht. Da besonders das auftretende Reaktionsprodukt Li_3N als guter Ionenleiter bekannt ist, ist LiPON im Kontakt mit metallischem Lithium einsetzbar.

2.4 Grenzflächen in Batterien

Innerhalb von Batterien liegen im einfachsten Fall zwei wichtige Grenzflächen vor, da sich der Elektrolyt zwangsläufig im Kontakt mit den beiden Elektroden befindet. In praktisch genutzten Batteriezellen liegen weitaus mehr Grenzflächen vor, da üblicherweise mit

Kompositelektroden⁴ gearbeitet wird. Aufgrund der hohen Reaktivität von Alkalimetallen sind jedoch die Materialpaarungen zwischen Elektrolyt und Aktivmaterialien meist von übergeordneter Bedeutung.

Grundsätzlich sind drei große Gruppen von Effekten an Grenzflächen zu erwarten: räumliche Konzentrationsvariationen von Ladungsträgern im Gleichgewicht mit einem sich ausbildenden Feld, chemische Reaktionen und mechanische Effekte. Mechanische Effekte können beispielsweise Rauigkeiten, unvollständige Beschichtungen, Hohlräume oder mechanische Spannungen (z. B. aufgrund ungleicher thermischer Ausdehnung der gepaarten Materialien) sein. In der praktischen Batteriefertigung können diese Phänomene entscheidend für die Anwendbarkeit von Materialien sein. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Grenzflächen mit dünnen Schichten < 1 µm betrachtet wurden, sind mechanische Effekte hier von untergeordneter Bedeutung⁵.

Da in Batteriematerialien grundsätzlich mobile Ladungsträger vorliegen, kommt es an der Grenzfläche zweier solcher Materialien zu einer Interaktion derselben. Ist ein Transfer von Ladungsträgern über die Grenzfläche von Material A zu Material B möglich, gleicht sich deren elektrochemisches Potential an. Durch die Konzentrationsdifferenz einer Ladungsträgerspezies zwischen den Materialien kommt es zu einem Strom. Die Trennung der Ladungsträger resultiert in der Ausbildung eines elektrischen Felds, welches jede Art von Ladungsträgern beeinflusst. Das entstehende elektrische Feld verhindert das vollständige Angleichen der Ladungsträgerkonzentration zwischen Material A und B. Im Fall von Elektronen spricht man von einer Bandverbiegung, bei der sich die Fermi-niveaus aber nicht die Konzentrationen der Elektronen angleichen, da sich ein elektrisches Feld ausbildet, welches zur Bandverbiegung im Grenzflächenbereich führt. Anhand der elektronischen Bandverbiegung, welche verhältnismäßig leicht zu detektieren ist, kann ein elektrisches Feld detektiert werden, welches zwangsläufig auch andere Ladungsträger (z. B. Ionen) beeinflusst.

Da in Batterien im Gegensatz zu klassischen Halbleiterbauelementen nicht nur Elektronen und Löcher als Ladungsträger von Relevanz sind, ist zusätzlich eine Betrachtung der ionischen Energieniveaus nötig. Nach Maier [118] sind die ionischen und elektronischen Energieniveaus aneinander gekoppelt und ergeben das chemische Potential der Neutralspezies.

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{M^+} + \tilde{\mu}_{e^-}$$

Unter der Annahme eines im Grenzflächenbereich konstanten chemischen Potentials der Neutralspezies kann also aus der elektronischen Bandverbiegung auf die ionische Bandstruktur geschlossen werden. Analog zur elektronischen Bandstruktur führt auch die ionische Bandstruktur zu Transferprozessen über die Phasengrenze, wodurch die Leitfähigkeit an Grenzflächen beeinflusst wird.

⁴ Eine Kompositelektrode setzt sich üblicherweise aus dem eigentlichen Elektrodenmaterial (z. B. LiCoO₂), elektronisch leitfähigem Graphitpulver und einem Bindemittel zusammen. Neuere Entwicklungen enthalten darüber hinaus teilweise einen gewissen Anteil Elektrolytmaterial.

⁵ Die verwendeten Dünnschichten sind wesentlich kleiner als die kritische Risslänge in den betreffenden Werkstoffen.

Oftmals kann es an Grenzflächen zu Energiegewinn durch chemische Reaktionen kommen. Dabei bilden sich aus den beiden in Kontakt gebrachten Materialien eine oder mehrere thermodynamisch stabilere Phasen. Ein einfaches Beispiel für einen solchen Vorgang ist die Grenzfläche von metallischem Aluminium und Sauerstoff, an der sich immer die stabilere Phase Aluminiumoxid ausbildet. Im Fall von Batteriematerialien sorgt die hohe Reaktivität von alkalimetallhaltigen Verbindungen fast immer zur Bildung von Reaktionsphasen [119]. Als Beispiel für solche Reaktionen sei hier nur die Grenzfläche zwischen dem Feststoffelektrolyt LiPON und dem Anodenmaterial Lithium gegeben, welche in der Literatur bereits hinreichend betrachtet ist [111, 117, 120]. Aufgrund der Reaktivität von metallischem Lithium wird das Material LiPON teilweise zersetzt und es bilden sich die binären Verbindungen Li_3N , Li_2O und Li_3P [117].

Grundsätzlich sind bezüglich chemischer Reaktivität drei Arten von Grenzflächen zu unterscheiden [121]. Im Fall von thermodynamisch stabilen Grenzflächen kommt es zu keinerlei Reaktionen. Da sich keine Reaktionsphasen bilden, dissoziieren Lithiumatome (bzw. Alkaliatome) an der Grenzfläche zu Lithiumionen und Elektronen, welche sich separat durch die entsprechend leitfähigen Materialien bewegen können (Abbildung 15a). Liegt eine thermodynamische Triebkraft für die Bildung von Reaktionsphasen vor, kann man wiederum zwei Fälle unterscheiden: Sind die sich bildenden Reaktionsphasen elektronisch wie ionisch leitfähig, schreitet die Reaktion fort und es kommt im Extremfall zu vollständigen Zersetzung des Elektrolytmaterials (Abbildung 15b). Im Fall von Reaktionsphasen, die für Ionen oder Elektronen nicht leitfähig sind, stoppt die Reaktion (vorausgesetzt es bildet sich eine geschlossene Reaktionsschicht). Für Batterieanwendungen sind elektronisch isolierende, ionisch leitfähige Grenzflächen erstrebenswert (Abbildung 15c).

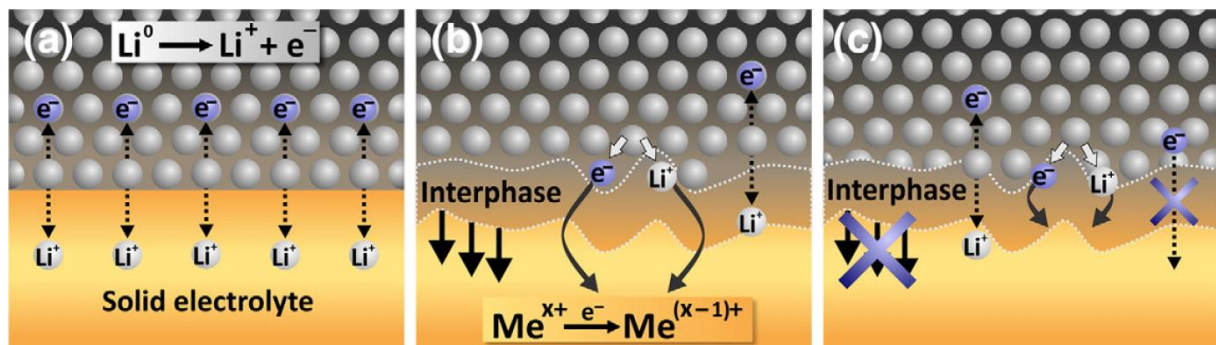


Abbildung 15: Prinzipielle Arten von Grenzflächen in Lithiumionen-Batterien aus [121]: (a) thermodynamisch stabile Grenzfläche (b) reaktive Grenzfläche mit Leitfähigkeit für Ionen und Elektronen (c) elektronisch isolierende Grenzfläche

Im Zuge der Bestrebungen, reine Feststoffbatterien herzustellen, werden Grenzflächen in Batterien ein zunehmend wichtiges Thema [122, 123]. Im Zusammenhang mit den immer höheren Ionenleitfähigkeiten moderner Feststoffelektrolyte ist der Widerstand an Grenzflächen inzwischen ein wichtiger Faktor für den Gesamtwiderstand von Zellen und somit für die Batterieeigenschaften [124-126]. Ein detailliertes Verständnis von Grenzflächen ist somit für die grundsätzliche Funktion von Batteriezellen, insbesondere für die inneren Widerstände und die Lebensdauer von Zellen (Elektrolytdegradation) notwendig.

2.5 Depositionstechniken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene vakuumbasierte Techniken genutzt, um dünne Schichten abzuscheiden. Grundsätzlich können Dünnschichtdepositionstechniken unterteilt werden in chemische und physikalische Gasphasenabscheidungen (CVD/PVD). Bei CVD Prozessen kommt es durch Reaktion verschiedener Ausgangsstoffe zur Bildung einer gewünschten Materialschicht, bei PVD Prozessen hingegen werden makroskopisch vorhandene Materialien in eine dünne Schicht überführt. Innerhalb dieser Arbeit wurden ausschließlich PVD Prozesse genutzt.

2.5.1 Sputtern

Unter dem Begriff Sputtern wird im Rahmen dieser Arbeit die Sputterdeposition oder Dünnschichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung aufgefasst⁶. Grundsätzlich werden beim Sputtern Ionen in einem elektrischen Feld auf die Oberfläche eines abzuschheidenden Materials (Target) beschleunigt. Üblicherweise wird zu diesem Zweck unter dem Target ein Plasma in einer Niederdruckatmosphäre gezündet, was einen gewissen Anteil der Gasatome ionisiert. Die kinetische Energie der Ionen sorgt im oberflächennahen Bereich des Targets für eine Stoßkaskade, bei der Teilchen des abzuschheidenden Materials aus dem Target herausgeschlagen werden können [127, 128]. Diese Teilchen sind neutral, weshalb sie nicht vom elektrischen Feld beeinflusst werden und sich in alle Richtungen vom Target weg bewegen können. Bei ausreichend geringem Druck⁷ kann das Targetmaterial auf einem Substrat abgeschieden werden.

Das Bombardement der Targetoberfläche mit geladenen Teilchen sorgt für ihre Aufladung. Wenn leitfähige Targetmaterialien, wie Metalle, verwendet werden, wird die Aufladung durch einen Elektronenfluss kompensiert. Da in der Praxis mitunter nicht leitfähige Materialien als Target genutzt werden sollen, muss die Anregung des Plasmas mittels einer Wechselspannung erfolgen. Während das Target als Anode geschaltet ist, kommt es zu einer Beschleunigung von Elektronen auf die Targetoberfläche, bei Kathodenschaltung werden Ionen auf die Targetoberfläche beschleunigt. Hohe Wechselspannungsfrequenzen (Radiofrequenzen - RF), oftmals 13,56 MHz, sorgen dafür, dass freie Elektronen den Feldfluktuationen wesentlich besser folgen können als Ionen [127, 129]. Aufgrund der schnelleren Reaktionszeit der Elektronen kommt es zu einem größeren Strom während das Target als Anode geschaltet ist, das Target lädt sich somit negativ auf. Die Aufladung der Targetoberfläche überlagert sich mit der von außen eingekoppelten Wechselfrequenz, so dass im Gleichgewicht Ionen- und Elektronenstrom zum Target gleich groß sind und das Target sich nicht weiter auflädt [129].

⁶ Ein methodisch identisches Verfahren ist das Ionenstrahlätzen/-polieren, bei dem wie bei der Sputterdeposition eine Kathodenzerstäubung erfolgt. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Probenoberfläche als Kathode geschaltet, so dass es zu einem atomaren Abtrag von der Probenoberfläche kommt.

⁷ Typische Prozessdrücke beim Sputtern liegen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} mbar. Ein gewisser Druck ist zum aufrechterhalten des Plasmas erforderlich, bei zu hohem Druck kommt es zu vielen unerwünschten Stößen der abzuschheidenden Spezies mit dem Prozessgas.

Die Abscheiderate hängt beim Sputtern stark vom Ionenfluss auf das Target ab. Da dieser üblicherweise mit dem Ionisationsgrad des Plasmas skaliert, werden oftmals Magnetronkathoden genutzt. Bei dieser Bauart befindet sich hinter dem Target ein starker Permanentmagnet, welcher die Elektronen des Plasmas auf eine zyklische Bahn über dem Target drängt [128, 129] (siehe Abbildung 16). Dies erhöht die Ionisationsrate in einem Torus vor dem Target⁸, wodurch es zu einer schnelleren, aber inhomogenen Zerstäubung des Targets kommt. Nach entsprechender Nutzungsdauer eines Targets an einer Magnetronkathode ist ein erhöhter Materialabtrag im Bereich des Plasmatorus zu erkennen, es bildet sich ein Erosionsgraben.

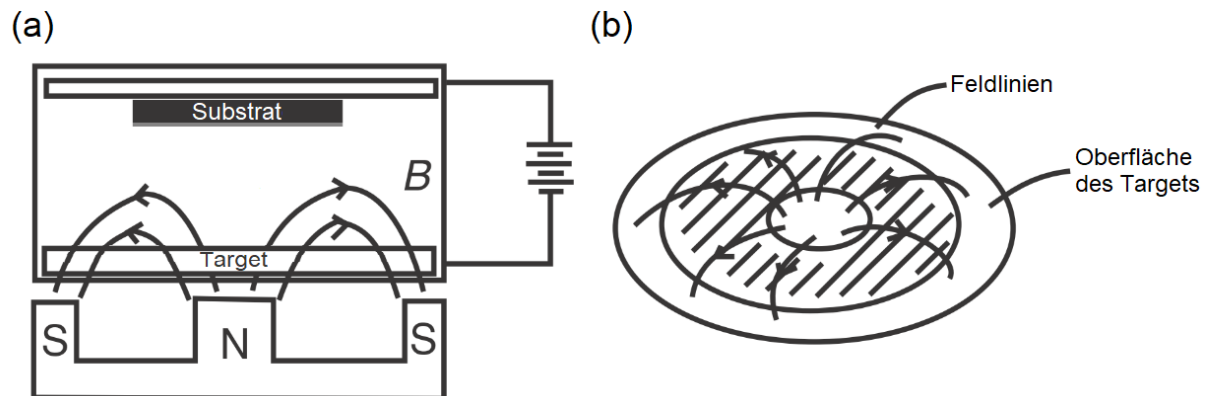


Abbildung 16: (a) schematische Darstellung einer Sputterkammer mit Substrat, Target, Magnetron und Spannungsquelle; (b) Skizze eines Targets mit magnetronbedingten Feldlinien, im schraffierten Bereich kommt es zu einem erhöhten Materialabtrag. Editiert nach [129]

Üblicherweise wird beim Sputtern das inerte Prozessgas Argon genutzt, wodurch nur das Targetmaterial abgeschieden wird. Bei Zugabe von reaktiven Gasen zur Prozessatmosphäre können chemische Verbindungen aus Targetmaterial und Prozessgas abgeschieden werden. Ein einfaches Beispiel hierfür ist die Abscheidung eines Metalloxids aus einem metallischen Target, durch Zugabe von Sauerstoff in die Prozessatmosphäre [127, 128].

2.5.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Bei der Pulsed Laser Deposition (PLD) wird, wie auch beim Sputtern, ein makroskopisch vorhandenes Material als Target genutzt und eine dünne Schicht dieses Materials abgeschieden. Im Fall von PLD wird dabei die Targetoberfläche mit einem fokussierten, gepulsten hochenergetischen Laser beleuchtet [130]. Durch den räumlich und zeitlich stark begrenzten Energieeintrag kommt es nicht zu einer klassischen Aufheizung des Targets sondern zu einem direkten Übergang einer begrenzten Materialmenge in die Gasphase [130]. Die hochenergetische Laserstrahlung führt zu einer Ionisierung der Gasphase, ein Plasma entsteht. Das Material bewegt sich nach Überführung ins Plasma weg von der Targetoberfläche und schlägt sich auf einer Substratoberfläche nieder, wodurch eine dünne Schicht gebildet wird. Bei einer Schichtabscheidung mittels PLD kommt es im Allgemeinen zu einer amorphen Schicht, da dies oft nicht gewünscht ist, wird vielfach das verwendete Substrat separat beheizt. Höhere Temperaturen führen zu einer beschleunigten Diffusion, was

⁸ Bei kreisförmigen Targets

während des Schichtwachstums ein Ausgleichen von lokalen Stöchiometrieunterschieden und kristallographischen Defekten ermöglicht, es können somit homogene kristalline Dünnschichten erzeugt werden.

Aufgrund der gepulsten Laserstrahlung ist es mittels PLD möglich, sehr viele verschiedene Materialien abzuscheiden [130, 131]. Der direkte Übergang vom Feststoff zum Plasma sorgt beispielsweise dafür, dass auch hochschmelzende Keramiken abgeschieden werden können [130]. Da mit jedem Laserpuls nur eine gut definierte Materialmenge abgeschieden wird, erlauben PLD Prozesse eine sehr genaue Schichtdickeneinstellung. Weiterhin ist es aufgrund des gepulsten Abscheideverfahrens möglich, Vielschichtsysteme abzuscheiden, indem zwischen verschiedenen Targets gewechselt wird.

Im Vergleich mit dem im letzten Abschnitt beschriebenen Sputtern ist es mittels PLD ausgesprochen anspruchsvoll, große Flächen zu beschichten, weshalb das Verfahren recht kostenintensiv ist. Eine kommerzielle Anwendung ist deshalb selten [130]. Weiterhin kann es beim Abscheideprozess zu einer Clusterbildung im Plasma kommen [131, 132], was homogenes Schichtwachstum erschwert/unterbindet.

2.5.3 Alkalimetall Deposition

Die Deposition von reinen Alkalimetallen stellt aufgrund der hohen Reaktivität derselben eine große Herausforderung dar und kann nicht mit üblichen Depositionsverfahren erfolgen. Selbst in vergleichsweise sauberer Schutzgasatmosphäre oder in Ultrahochvakuum (UHV) Apparaturen bilden Alkalimetalle im Oberflächenbereich nach einiger Zeit eine Reaktionsschicht. Um hochreine Dünnschichten von Alkalimetallen zu untersuchen, muss deshalb eine Deposition in einem UHV System erfolgen und die Analyse sollte zeitnah durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Depositionstechniken genutzt, welche an dieser Stelle kurz dargestellt werden.

Dank der hohen Dampfdrücke von Alkalimetallen ist es möglich, sowohl Lithium als auch Natrium aus einer Tiegelquelle zu verdampfen. Aufgrund von Reaktionsschichten auf dem Alkalireservoir kann es dabei zu Verunreinigungen kommen. Weiterhin ist es bedingt durch die niedrigen Schmelzpunkte⁹ oftmals nicht möglich definierte Schichtdicken einzustellen, da ein lokales Aufschmelzen des Alkalimetalls zu einem spontanen Anstieg der Depositionsrate führt.

Eine Alternative stellen Alkalimetall-Dispenser dar, welche kein metallisches Alkali enthalten. Dabei werden Alkalichromate [133] gekapselt in einer UHV Anlage eingebaut und resistiv geheizt. Da kein reines Alkalimetall vorhanden ist, kommt es zu wesentlich geringeren Kontaminationen aufgrund von chemisorbierten Spezies. Beim Aufheizen auf Temperaturen von 550-850 °C zersetzen sich Alkalichromate unter Abgabe von Alkalidampf [133]. Diese Depositionstechnik erlaubt eine Abscheidung von sauberen Alkalischichten kontrollierter Dicken. Dabei ist zu beachten, dass die Abscheiderate bei konstanter Temperatur über die Nutzungsdauer eines Dispensers zunimmt [133]. Die geringe

⁹ T_m Natrium: 98 °C; T_m Lithium 180 °C

Alkalimenge in einem Dispenser führt jedoch dazu, dass die maximale Schichtdicke im niedrigen Nanometerbereich liegt. Weiterhin ist die Depositionsrates von Alkalimetall-Dispensern während der Nutzungsdauer nicht konstant (siehe Abbildung 17).

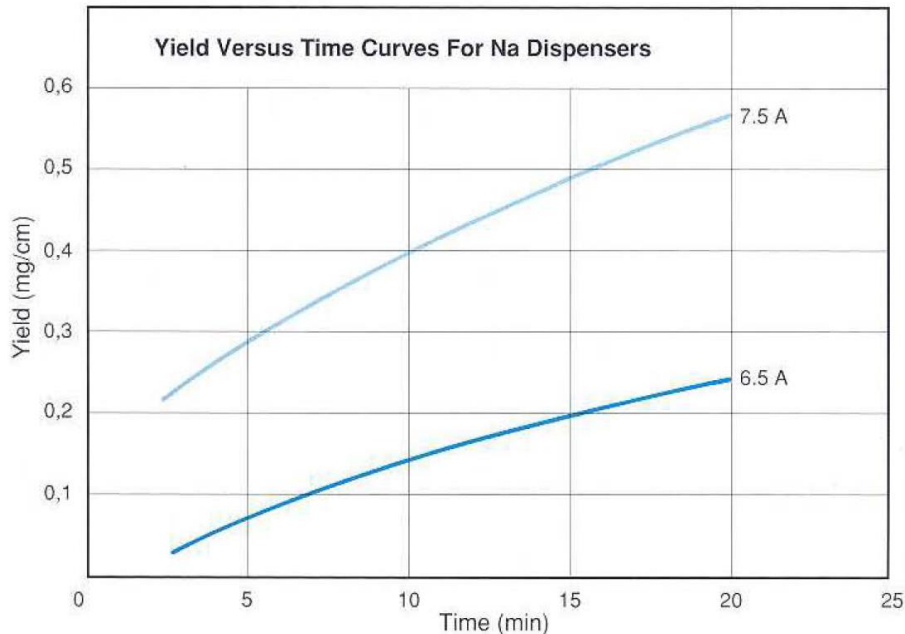


Abbildung 17: Depositionsrates von Alkalimetall-Dispensern in Abhängigkeit der Nutzungsdauer bei unterschiedlichen Heizströmen.

2.6 Analysetechniken

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der elektronischen Struktur von Kathodenmaterialien von Feststoffbatterien. Zu diesem Zweck wurden nur relativ wenige verschiedene Analysetechniken verwendet, diese allerdings teilweise synchron, was die wichtige Kopplung elektrochemischer und spektroskopischer Daten ermöglichte.

2.6.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Trifft ein Photon ausreichend hoher Energie auf eine Materialoberfläche, kann ein Elektron emittiert werden. Dieses Phänomen wurde bereits 1839 von Becquerell in Elektrolyten beobachtet [134]. Eine Erklärung des Effekts erfolgte jedoch erst 1905 durch Einstein [135]. Elektronen werden durch die Photonen aus gebundenen Zuständen des Materials in die Umgebung emittiert. Erfolgt dies im Vakuum, können die Elektronen sich frei bewegen und besitzen eine gewisse kinetische Energie, welche detektiert werden kann.

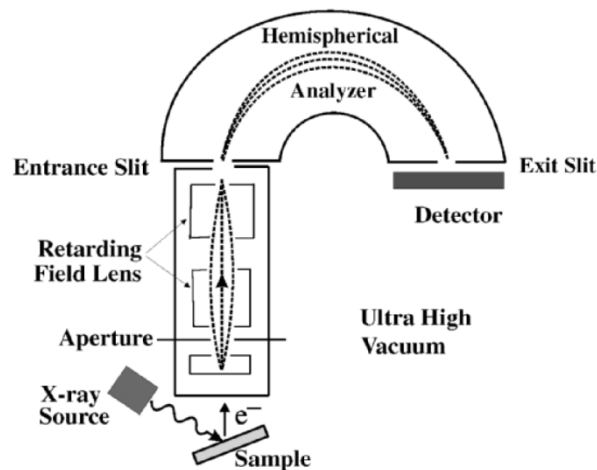


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Anlage zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie [136]

Ein üblicher Aufbau der Photoelektronenspektroskopie ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt. Nach der Anregung durch Röntgenstrahlung kommt es zur Emission von Photoelektronen ins Ultrahochvakuum. Die Photoelektronen werden mittels eines Magnetlinsensystems fokussiert und in den Hemisphärenanalysator gelenkt. Der Analysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugelplatten zwischen denen eine Spannung anliegt, somit können nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie (Passenergie) durch den Halbkugelanalysator gelangen. Die Intensität der passierenden Photoelektronen wird mittels eines Kanalelektronenvervielfachers (Chaneltron) detektiert.

Die verschiedenen, elementspezifischen Kernniveaus, wie auch das Valenzband, sind im Material unterschiedlich stark gebunden. Dies sorgt bei Anregung mit konstanter Photonenenergie für eine definierte Abhängigkeit der Signalintensität von der kinetischen Energie, wie in Abbildung 19 dargestellt.

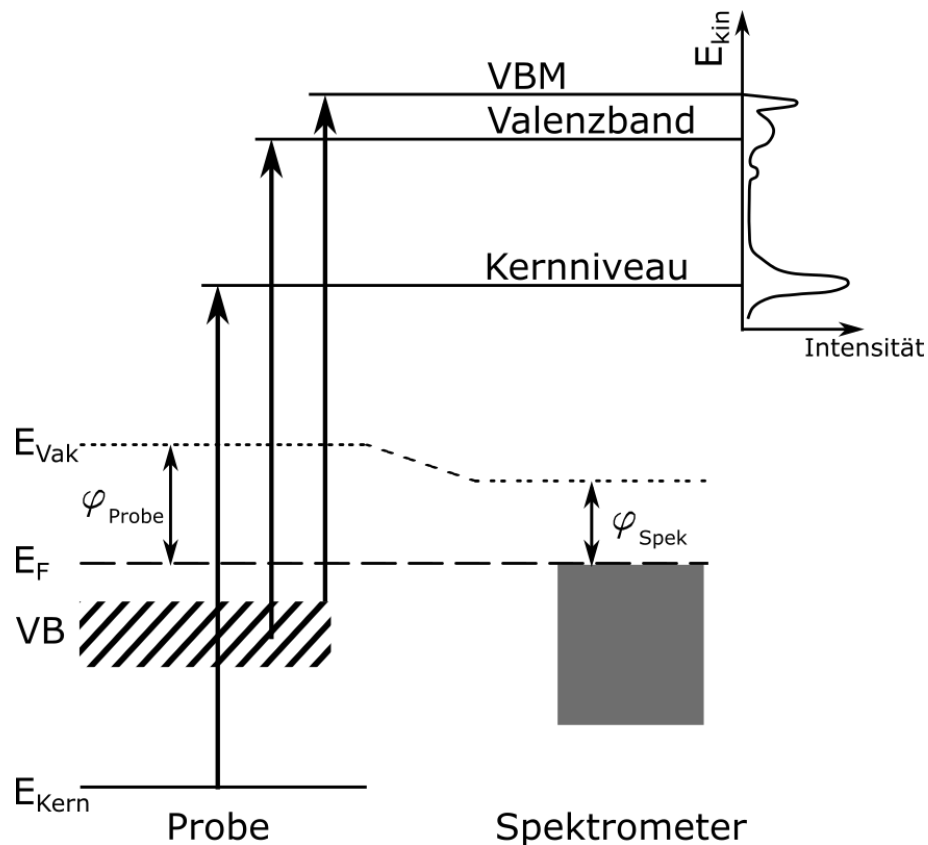


Abbildung 19: Energetisches Schema der PES: Bei elektrischer Verbindung der Probe mit dem Spektrometer ist das Fermi-niveau angeglichen. Durch Anregung mit konstanter Lichtenergie besitzen die unterschiedlich stark gebundenen Elektronen der Probe verschiedene kinetische Energien.

Die detektierte kinetische Energie der Photoelektronen kann in eine Bindungsenergie überführt werden. Da die Bindungsenergie im Allgemeinen auf das Fermi-niveau referenziert wird, muss zusätzlich zur kinetischen Energie die Austrittsarbeit des Spektrometers φ_{spek} von der Anregungsenergie $h\nu$ abgezogen werden.

$$E_b = h\nu - \varphi_{\text{spek}} - E_{\text{kin}}$$

Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen in kondensierter Materie (siehe Abbildung 20) ist die Information der Bindungsenergie jedoch auf die ersten Nanometer der Probe beschränkt. PES ist somit eine sehr oberflächensensitive Analysetechnik und erfordert kontaminationsarme/-freie Probenoberflächen.

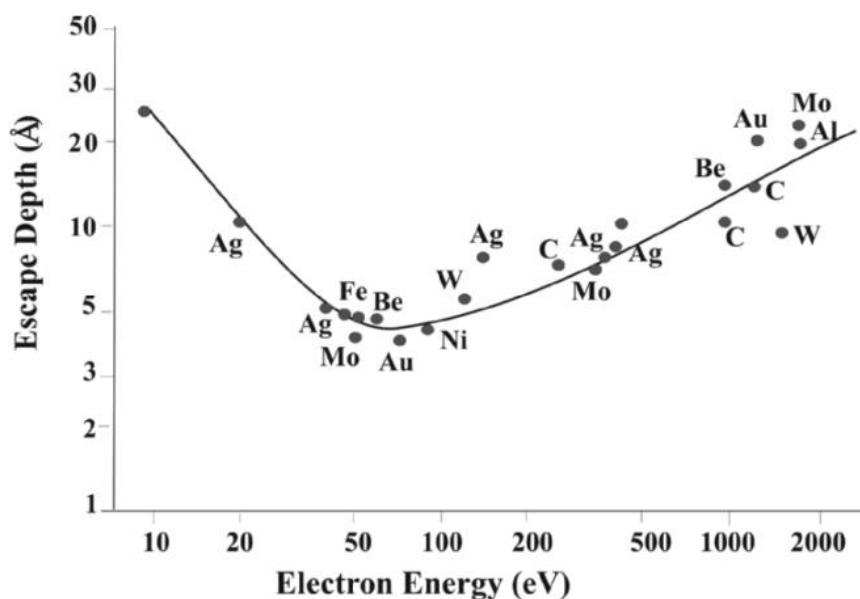


Abbildung 20: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Aufgrund der geringen Materialabhängigkeit der mittleren freien Weglänge spricht man auch von einer Universalkurve [136].

Elektronenemission

Kommt es aufgrund der Bestrahlung mit energiereichen Photonen zur Auslösung von Elektronen aus der Materialoberfläche können verschiedene Prozesse auftreten (siehe Abbildung 21). Da in der PES immer die kinetische Energie der emittierten Elektronen gemessen wird, jedoch die Bindungsenergie betrachtet wird, sollen hier kurz Phänomene und ihre Auswirkung auf die detektierten Bindungsenergien angerissen werden.

Mit Abstand am häufigsten betrachtet werden Photoelektronen, welche aus den Kernniveaus der Probenatome emittiert werden. Die Nomenklatur erfolgt dabei nach dem Element und dem spezifischen Kernniveau, z. B. O1s für die Photoemission des kernnächsten Sauerstoffelektrons. Die detektierte Bindungsenergie ist nicht nur charakteristisch für das Probenatom, sondern auch für dessen chemische Bindungsverhältnisse und die Position des Fermi-niveaus (da die Bindungsenergie in der PES auf dieses referenziert wird). Anhand von Vergleichsmessungen ist es somit zu einem gewissen Grade möglich, Aussagen über die Oberflächenchemie einer Probe zu treffen. Bei einer Änderung des Oxidationszustands eines Elements wird beispielsweise von einer Erhöhung der Bindungsenergie um etwa 1 eV pro Oxidationszustand ausgegangen.

Augerelektronen

Nachdem ein kernnahes Elektron per Photoemission aus dem Material gelöst ist, wird der freie Elektronenzustand im Allgemeinen durch Relaxation eines energiereicheren Elektrons unter Emission eines Photons besetzt. Teilweise kommt es jedoch zu einem strahlungslosen Übergang, dem sogenannten Augereffekt. Die durch Relaxation eines Elektrons auf den energetisch günstigen kernnahen Zustand gewonnene Energie wird dabei nicht als Photon emittiert, sondern strahlungslos an ein anderes Elektron übertragen. Ist die somit übertragene Energie ausreichend, um das Elektron aus dem Material zu lösen, wird es detektiert. Die kinetische Energie solcher Augerelektronen ist nicht abhängig von der Anregungsenergie.

Experimentell lassen sich Augerelektronen Emissionen somit durch Variation der Anregungsenergie von Kernniveaus unterscheiden. Die Nomenklatur von Augeremissionen erfolgt anhand der Ursprungszustände (Elektronenschalen) der beteiligten Elektronen mittels dreier Großbuchstaben. Der erste Großbuchstabe bezeichnet das zuvor emittierte Photoelektron, der zweite Buchstabe bezeichnet das relaxierende Elektron, der dritte Buchstabe bezeichnet das emittierte Augerelektron. Um innerhalb einer Elektronenschale das genaue Orbital eines Elektrons zu beschreiben werden die Großbuchstaben gegebenenfalls indiziert (z. B. KL_1L_2).

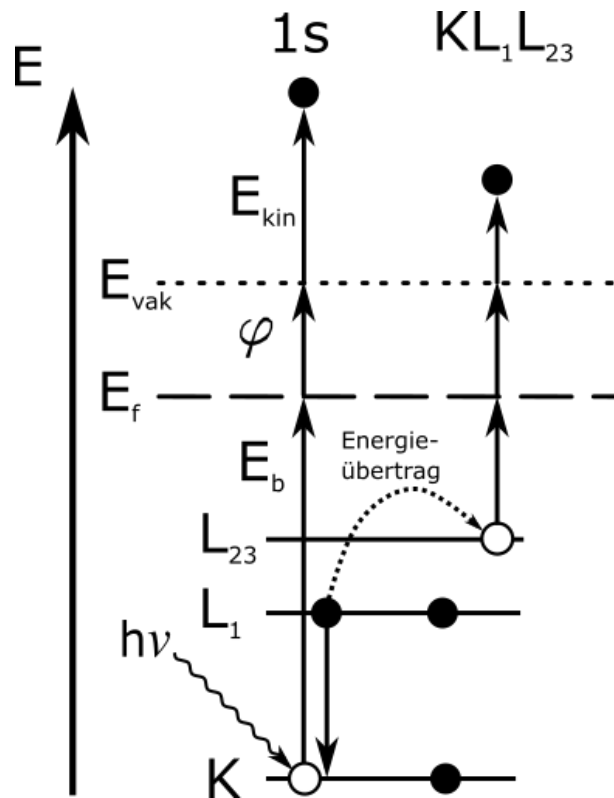


Abbildung 21: Prinzip der Emission von Photoelektronen (links) und Augerelektronen (rechts). Die kinetische Energie der Augerelektronen ist nur vom strahlungslosen Energieübertrag der $L_1 \rightarrow K$ Relaxation abhängig, nicht von der Anregungsenergie $h\nu$. Augerelektron und Photoelektron haben somit unterschiedliche kinetische Energien, deren Differenz sich durch Variation der Anregungsstrahlung ändern lässt.

Endzustandseffekte

Die Photoemission stellt einen Eingriff in die elektronische Konfiguration der Probe im Untersuchungsbereich dar. Das detektierte Signal ist somit unter Umständen nicht ausschließlich vom untersuchten Material, sondern auch vom Emissionsprozess selbst beeinflusst. Man spricht dabei von sogenannten Endzustandseffekten (*engl.: final state*). Der Endzustand des Photoemissionsprozess unterscheidet sich vom Ausgangszustand (also dem eigentlichen Material) mindestens durch ein Elektronenloch in einem Kernniveau. Das detektierte Signal kann auf unterschiedliche Art und Weisen von elektronischen Endzuständen beeinflusst werden.

Bei der Betrachtung von Kernniveaus mit einer Nebenquantenzahl $l > 0$ kommt es zu einer Aufspaltung der detektierten Signale. Der Gesamtdrehimpuls j des Photoelektrons ergibt sich aus Bahndrehimpuls l und Spin s .

$$j = l \pm s$$

Je nach Spin-Bahn Kopplung (parallel/antiparallel) kommt es zu einer kleineren/größeren detektierten Bindungsenergie im Spektrum. Das Resultat ist eine Aufspaltung der Emission in ein Dublett, dessen Intensitätsverhältnis der Multiplizität $2j + 1$ entspricht [136]. Die Nomenklatur der Dublettkomponenten richtet sich ebenfalls nach der Multiplizität, so ist ein 2p Niveau beispielsweise in die Komponenten $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ aufgespalten.

In Photoemissionsspektren treten teilweise zusätzliche Komponenten auf, welche durch einen Energieübertrag von emittiertem Photoelektron auf andere Elektronen zustande kommen [137]. Die kinetische Energie des Photoelektrons ist somit geringer, es erscheint im Spektrum bei höheren Bindungsenergien. Ist der Energieübertrag gering, wird ein Elektron in einen gebundenen Zustand angeregt, eine Relaxation kann unter Strahlungsemission erfolgen, man spricht von einem „Shake-up“ Satelliten. Bei einem ausreichend hohen Energieübertrag kann das Elektron in einen ungebundenen Zustand angeregt werden, man spricht von einem „Shake-off“ Satelliten.

Ein ähnlicher Prozess kann in korrelierten Systemen beobachtet werden. Da die Emission eines kernnahen Elektrons zu einem Elektronenloch führt, kommt es zu einer Coulombwechselwirkung welche die Energieniveaus des Systems verschiebt [138]. Man spricht davon, dass das entstehende Kernloch durch Verschiebung der Elektronendichte der benachbarten Atome abgeschirmt werden kann (*engl.: screening*). Dies beeinflusst auch die Elektronendichte der Nachbaratome, es kommt zu einem Ligandenloch. Im Ausgangszustand sind die Valenzzustände der Liganden energetisch günstiger und somit besetzt (siehe Abbildung 22). Durch ein Kernloch im Zentralatom werden die Valenzniveaus desselben unter jene der Liganden abgesenkt, es kommt zu einem Ladungstransfer. Durch verschiedene Endzustandseffekte können die emittierten Photoelektronen unterschiedliche kinetische Energien haben. Dies kann zu Satellitenemissionen mit scheinbar höherer Bindungsenergie führen. Man spricht hierbei von Ladungstransfersatelliten. Besonders in Übergangsmetalloxiden ist die Struktur von Ladungstransfersatelliten sehr aussagekräftig bezüglich der chemischen Struktur des Zentralatoms, beispielsweise für die Detektion des Oxidationszustands [139].

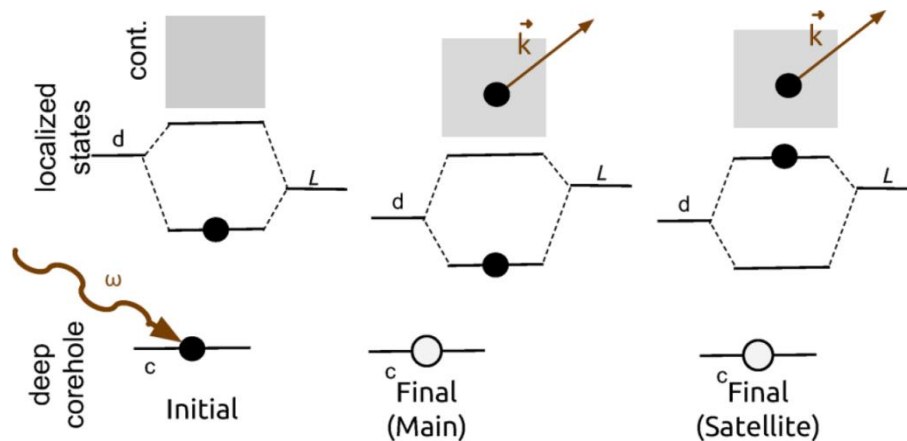


Abbildung 22: Schematische Repräsentation des Zustandekommens von Ladungstransfersatelliten. Die Emission aus einem Kernniveau (c) sorgt durch Coulombwechselwirkung für eine Absenkung der Valenzorbitale des Zentralatoms (d) unter die Ligandenniveaus (L). Durch einen Energieübertrag vom Photoelektron resultieren zwei Endzustände, was in zu einem Ladungstransfersatelliten führt [138].

Messung nicht leitfähiger Proben

Da durch die PES Elektronen von der Probe zum Analysator gelangen, kommt es zu einem Stromfluss. Um eine Aufladung der Probe zu verhindern, ist der Analysator elektrisch mit der Probe verbunden, wodurch der Stromkreis geschlossen ist (angeglichene Fermi-niveaus in Abbildung 19). Ein Problem stellen hierbei elektrisch schwach/nicht leitende Proben dar, da die Probenoberfläche nicht konventionell geerdet werden kann. Bei schwach leitfähigen Proben ist der Widerstand so hoch, dass selbst für den geringen Stromfluss zum Ausgleich des photoelektrischen Stroms eine Potentialdifferenz von einigen Volt notwendig ist. Diese Potentialdifferenz resultiert direkt in einer Verschiebung der detektierten Bindungsenergien zu höheren Werten durch Aufladung der Probenoberfläche. Bei nicht leitfähigen Proben kommt es theoretisch zu einer unendlichen Aufladung, bis keine Photoemission mehr möglich ist.

Um nicht leitfähige Proben mittels PES messen zu können, muss eine Erdung durch einen definierten Elektronenfluss aus einer Glühkathode (beispielsweise eine Bariumoxidkathode) über das Vakuum direkt auf die Probenoberfläche erfolgen. Durch Elektronenemission wird ein Überangebot an niedrigerenergetischen freien Elektronen in der Nähe der Probenoberfläche geschaffen. Sobald sich die Probenoberfläche durch Photoemission auflädt, kommt es zu einem Übergang aus der „Elektronenwolke“ über der Probenoberfläche in die Probe. Da die genaue Abstimmung von lateraler Position der Photoemission und Neutralisierung schwierig ist, wird oftmals zusätzlich ein leichter, nicht fokussierter Fluss niedrigerenergetischer Ar^+ Ionen genutzt, um eine homogenere Neutralisation zu ermöglichen. In der Praxis sorgt die Neutralisation durch freie Elektronen oberhalb der Probenoberfläche zu einer Überkompensation der Oberflächenladung ($E_{\text{Ü}}$ in Abbildung 23), so dass geringere Bindungsenergien detektiert werden. Alle Kernniveaus, so wie das Fermi-niveau, sind von ihrer eigentlichen Lage (in Abbildung 23 „ $\text{ex}E_{\text{Kern/f}}$ “) auf einen höheren Wert (in Abbildung 23 „ $\text{real}E_{\text{Kern/f}}$ “) verschoben. Da auch Überkompensationen zu einem Potentialgradienten zwischen Probenoberfläche und Probenträger führen, ist dieses Phänomen

abhängig von der Restleitfähigkeit der Probe. Durch die Ausbildung von Potentialdifferenzen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Elektronenfluss in die Probe (aus der Elektronenwolke) und aus der Probe (durch Photoemission in den Analysator und durch Restleitfähigkeit in den Probenträger) ein.

Die genaue Zuordnung der absoluten Bindungsenergien stellt eine Herausforderung in der PES dar, oftmals wird deshalb auf ein bekanntes Kernniveau referenziert. Die üblichste Referenzierung stellt dabei die häufig vorhandene Oberflächenkontamination durch physisorbierte Kohlenwasserstoffe dar [140].

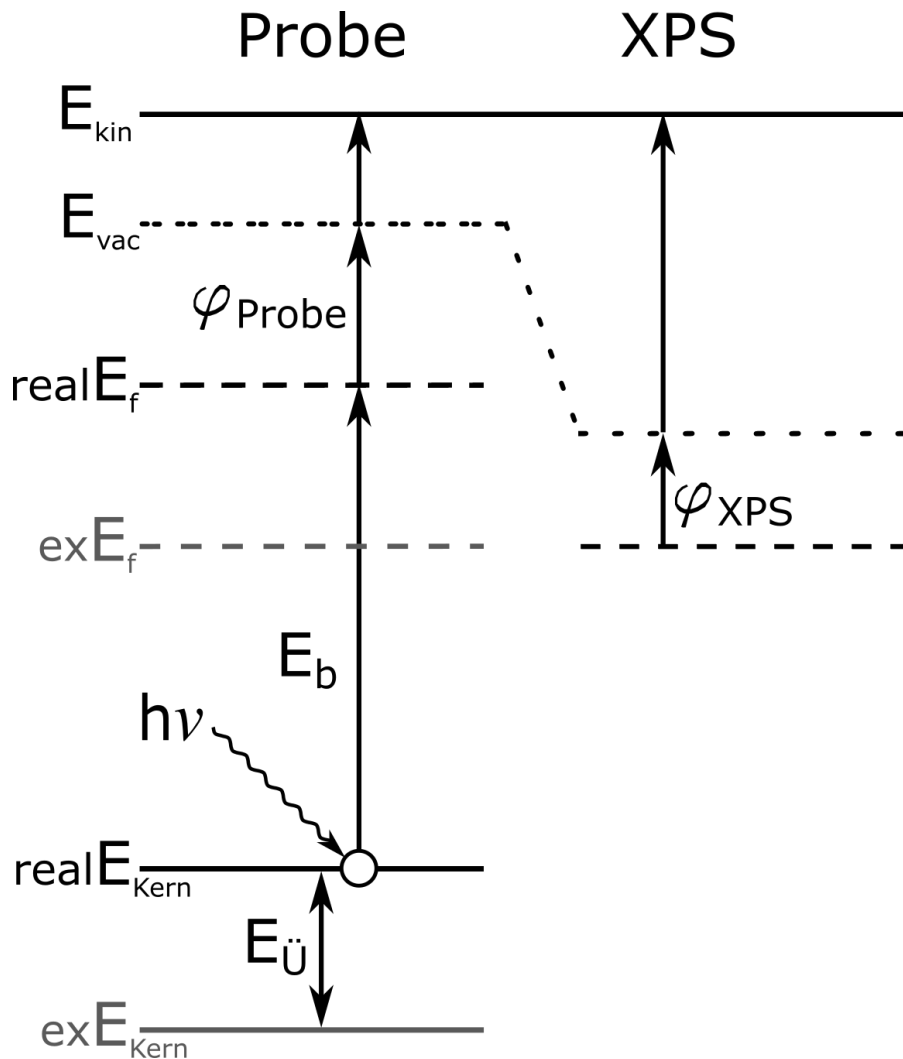


Abbildung 23: Energieniveaus bei der Photoemission mit Neutralisator. Die Probenoberfläche steht mit einer Elektronenwolke im Gleichgewicht, wodurch sowohl Fermi-niveau als auch Kernniveaus von der eigentlichen Lage („ $\text{ex } E_{\text{Kern}/f}$ “) auf eine energetisch höhere Lage („ $\text{real } E_{\text{Kern}/f}$ “) angehoben sind. Es ergibt sich eine um die Überkompensation $E_{\text{Ü}}$ vergrößerte kinetische Energie der Photoelektronen. Bei Umrechnung der detektierten kinetischen Energie in eine Bindungsenergie ergibt sich ein zu geringer Wert.

Strahlungsquellen [136]

Photonen mit ausreichend hoher Energie, um Photoelektronen freizusetzen, können auf verschiedene Art und Weise erzeugt werden. Je nach experimentellen Erfordernissen sind teils recht unterschiedliche Strahlungsquellen erforderlich. Die üblichsten Lichtenergien für die PES liegen im Röntgenbereich, weshalb oft auch von XPS gesprochen wird.

In klassischen Röntgenröhren wird ein hochreines Metall im Vakuum mit beschleunigten Elektronen bestrahlt. Die Bestrahlung führt zum Herauslösen von kernnahen Elektronen. Die somit unbesetzten niedrigerenergetischen (= kernnahen) Zustände werden durch Relaxation von Elektronen höherer Energie aufgefüllt. Bei der Relaxation von Elektronen kommt es zur Emission charakteristischer Strahlung. Je nach den energetischen Zuständen (Elektronenschalen) der relaxierenden Elektronen vor und nach der Photonenemission werden die charakteristischen Linien benannt. Die Schale des Endzustands ist dabei mit einem Großbuchstaben als K, L, M bezeichnet, die Differenz der Hauptquantenzahlen mit einem Index α , β , γ . Beim Übergang K_α handelt es sich also um einen Elektronenübergang von L auf K Schale. Da alle Elektronenschalen oberhalb der K Schale Elektronen in mehreren, energetisch unterschiedlichen, Orbitalen aufweisen, kann weiterhin zwischen $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ usw. unterschieden werden, eine höhere Zahl bezeichnet dabei ein energetisch höheres Ursprungsortital.

Für vergleichsweise niedrige Photonenenergien können anstelle von Röntgenröhren auch Gasentladungslampen genutzt werden. Wenn zwischen zwei Elektroden eine Hochspannung anliegt, kann ein dazwischen befindliches Edelgas geringen Drucks ionisiert werden. Bei der Ionisation des Gases kommt es ebenfalls zu einer Anregung von Elektronen aus kernnahen Zuständen in Zustände höherer Energie. Die Folge ist ähnlich wie bei der klassischen Röntgenröhre eine Relaxation unter Emission charakteristischer Strahlung.

Sowohl Gasentladungslampen als auch Röntgenröhren bieten zwar eine intensive Strahlung bekannter Photonenenergie, besitzen jedoch neben der erwünschten Hauptlinie Nebenemissionen. Durch Verwendung eines Monochromators ist es möglich, ausschließlich die Hauptlinie herauszufiltern, was die Interpretation der Experimentaldaten vereinfacht. Je nach Photonenenergie werden entweder Monochromatorkristalle oder Gittermonochromatoren genutzt.

Ein anderer Ansatz zur Erzeugung von Röntgenlicht ist die Verwendung von Synchrotronstrahlung. Ändert sich der Impuls eines geladenen Teilchens, kommt es zur Emission von elektromagnetischer Strahlung, sogenannter Bremsstrahlung. In einem Synchrotron werden geladene Teilchen, beispielsweise Elektronen, auf einer Kreisbahn bis hin zu relativistischen Geschwindigkeiten beschleunigt. Durch eine leichte Auslenkung der Elektronenbahn mittels spezieller Magnetanordnungen (Undulatoren, Wiggler), kommt es zur Emission von Bremsstrahlung. Da die kinetische Energie der Elektronen sehr hoch ist, ist der resultierende Photonenfluss ebenfalls beträchtlich. Bei der emittierten Bremsstrahlung handelt es sich um ein polychromatisches Licht, welches mit geeigneten Monochromatoren für die Photoelektronenspektroskopie nutzbar gemacht wird. Aufgrund der polychromatischen

Ausgangsstrahlung ist eine Variation der Photonenenergie in weiten Bereichen möglich. Synchrotronstrahlung ist aufgrund der außerordentlichen Brillanz und der Durchstimmbarkeit der Wellenlänge sehr vorteilhaft, der Aufbau und Betrieb eines Synchrotrons ist allerdings recht kostenintensiv.

Stöchiometriebestimmung

Die Intensität einer Photoelektronenemission hängt linear von der Konzentration der entsprechenden Atomsorte innerhalb der Probe ab, womit es möglich ist, mittels PES eine Probenstöchiometrie zu ermitteln. Außer der Photoelektronenintensität sind auch der wellenlängenabhängige Wirkquerschnitt der betrachteten Emissionslinie sowie ein gerätespezifischer Anlagenfaktor notwendig, um eine Stöchiometrie zu bestimmen. Die Wirkquerschnitte aller Emissionslinien können berechnet werden [141], der Anlagenfaktor wird oftmals vom Hersteller bestimmt.

Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der PES ist die Stöchiometriebestimmung, auch bei bekannten Anlagenfaktoren, oftmals mit deutlichen Fehlern behaftet. Aufgrund von Oberflächenkontaminationen und/oder Reaktionsschichten kommt es teilweise zu einer Stöchiometrie, die nicht für das gesamte Material repräsentativ ist. Eine Methode zur Beurteilung solcher Ungenauigkeiten ist die Bestimmung der Stöchiometrie anhand von Messungen mit unterschiedlicher Oberflächensensitivität. Durch die Analyse von Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energie (siehe Abbildung 20) oder die Variation des Probenwinkels kann die Oberflächensensitivität der PES beeinflusst werden. Weisen Stöchiometriebestimmungen unterschiedlicher Oberflächensensitivität deutliche Abweichungen auf, ist von einer Oberflächenkontamination auszugehen.

2.6.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Ein Messverfahren, welches mit der PES verwandt ist, ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Der experimentelle Vorgang ist, wie schon bei der PES, die Bestrahlung einer Probe mit hochenergetischen Photonen. Im Falle von XAS betrachtet man allerdings nicht die Intensität der Elektronenemission, sondern die Absorption der genutzten Röntgenstrahlung. Durch die Absorptionsmessung mit variabler Photonenenergie ergibt sich ein Spektrum.

Experimentell kann die XAS auf verschiedene Art und Weisen erfolgen, da unterschiedliche Signale nutzbar sind [142, 143]. Die nächstliegende Technik ist die Messung der eingestrahnten und transmittierten Röntgenintensität. Diese Technik wird immer dann zum Problem, wenn entweder nicht die ganze Probe gemessen werden soll oder die Absorption zu großen Teilen von anderen Prozessen beeinflusst wird (z. B. der Substratabsorption), so dass ein sehr intensiver Signaluntergrund abgezogen werden müsste. In diesen Fällen bieten sich indirekte Messungen an, welche Signale proportional zur Röntgenabsorption messen. Übliche Signale sind die Röntgenfluoreszenz oder die Augerelektronen- und Sekundärelektronenemission. Aufgrund der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper (siehe 2.6.1) ist XAS anhand von Elektronenemission eine

oberflächenempfindliche Technik. Verglichen mit XPS sind XAS Messungen jedoch wesentlich volumensensitiver, da die analysierten Photoelektronen kleinster kinetischer Energien wieder eine größere mittlere freie Weglänge aufweisen (siehe Abbildung 20, Abschnitt 2.6.1).

Absorption von Photonen kann nur erfolgen, wenn die Energie derselben an das Elektronensystem der Probe abgegeben wird, beispielsweise durch Anregung von Kernelektronen auf einen höherenergetischen Zustand. Daraus folgt, dass Absorption erst möglich ist, sobald die Photonenenergie einen kritischen Wert übersteigt. Beim Durchstimmen der Anregungsenergie über die Bindungsenergie¹⁰ hinweg erhält man somit eine charakteristische Absorptionskante, bei der die Röntgenabsorption schlagartig ansteigt. Im Spektrum der Röntgenabsorption kommt es zu einer Überlagerung der Absorptionsintensität mit einer Feinstruktur (XAFS – *x-ray absorption fine structure*), welche durch Streuprozesse der angeregten Elektronen verursacht wird [144] (siehe Abbildung 24).

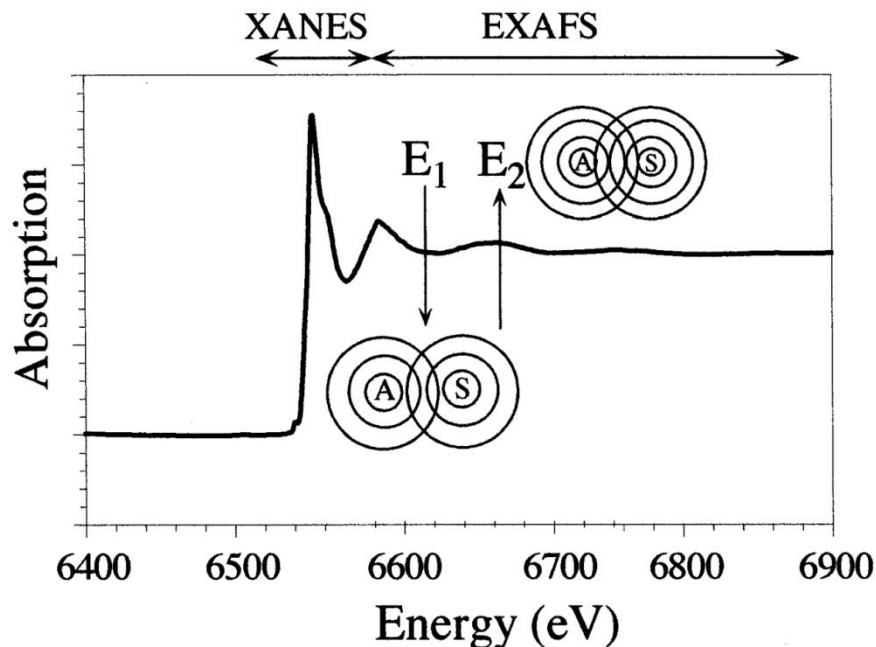


Abbildung 24: Schematische Illustration des XAS Signals an einer MnK-Absorptionskante. Für die Energie E_1 kommt es zu einer destruktiven Interferenz zwischen Absorber- (A) und Streuatom (S), welche die gemessene Intensität senkt, bei E_2 findet konstruktive Interferenz statt [145].

Da bei der Röntgenabsorption jeweils ein bestimmtes Kernelektron angeregt wird, weist (fast) jede Probe mehrere Röntgenabsorptionskanten auf, die jeweils mit einem Kernniveau korrelieren. Die Nomenklatur der Absorptionskanten richtet sich dabei nach den angeregten Kernniveaus, man spricht beispielsweise von der CoL_{III} Kante für die Anregung eines Elektrons des $\text{Co}2p_{1/2}$ Kernniveaus. Jede dieser Absorptionskanten kann in Abhängigkeit von der genutzten Photonenenergie in den absorptionskantennahen Bereich (XANES¹¹ – *x-ray absorption near edge structure*) und den hochenergetischen Bereich (EXAFS – *extended x-ray absorption fine structure*) unterteilt werden (siehe Abbildung 25).

¹⁰ Wie in der Spektroskopie üblich wird unter Bindungsenergie hier die energetische Differenz zwischen Kernniveau und Fermi-niveau verstanden.

¹¹ Oftmals wird XANES synonym mit NEXAFS (*near edge x-ray absorption fine structure*) verwendet.

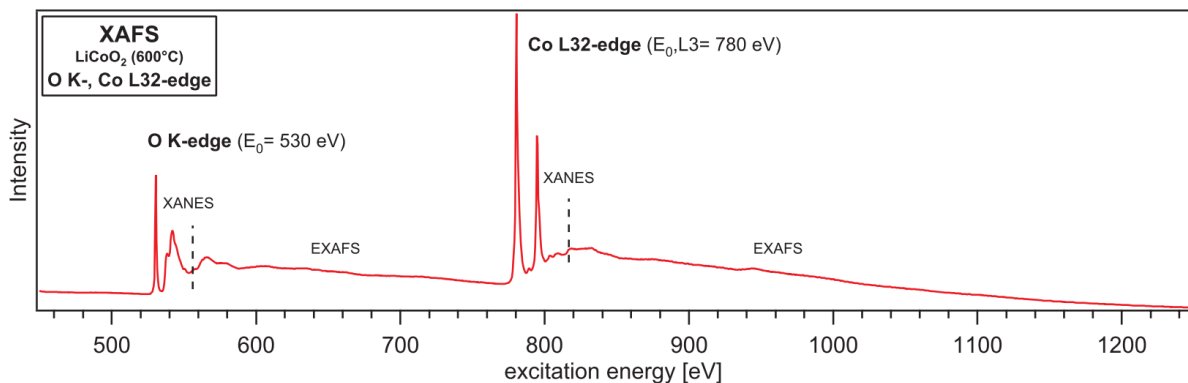


Abbildung 25: XAS Spektrum der XANES und EXAFS Bereiche der OK- und CoL-Absorptionskanten einer LiCoO₂ Probe [40].

XANES

Betrachtet man den Spektralbereich nahe der Absorptionskante (bis ca. 50 eV [146] oberhalb derselben), beobachtet man eine Überlagerung der durch Streuprozesse bedingten Feinstruktur mit der elektronischen Struktur der Probe. Aufgrund der geringeren kinetischen Energie der emittierten Elektronen, sind die Dämpfungsprozesse hier deutlich schwächer als beim EXAFS. Die wesentlich höhere mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Elektronen führt zu einem vielfach größeren Streuungsraum. Die Betrachtung von Streuprozessen im XANES Bereich ist deshalb meist sehr komplex und die Simulation oft nicht möglich. Bei XANES wird deshalb oftmals auf eine Spektrinterpretation mittels Referenzmessungen an verwandten Materialien zurückgegriffen.

Alternativ wird der XANES Bereich geringer Anregungsenergie¹² oftmals genutzt, um die elektronische Struktur der Probe zu analysieren. Ist die Energie des anregenden Photons zu gering, um ein Kernelektron aus dem Absorberatom auszulösen, kommt es bei ausreichend hoher Zustandsdichte zu einer Anregung in unbesetzte elektronische Zustände. Das gemessene Signal korreliert demzufolge mit der elektronischen Struktur der Probe. Da es beim XAS keine Elektronenübergänge zwischen unterschiedlichen Atomen gibt, wird allerdings nur von dem der betrachteten Absorptionskante zugehörigen Kernniveau in höher energetische Zustände desselben Elements angeregt. Das gemessene Spektrum ist also ein Maß für die partielle Zustandsdichte bezogen auf das betrachtete Element. Aufgrund der Auswahlregeln der Dipolnäherung sind lediglich Übergänge mit einer Änderung der Nebenquantenzahl $l \pm 1$ erlaubt ($s \rightarrow p$; $p \rightarrow d, s$). Durch Hybridisierungen der Orbitale unterschiedlicher Atome kann es mitunter zu Übergängen in Orbitale kommen, welche auch einen Anteil an nicht zulässigen „Zielorbitalen“ haben. In Übergangsmetalloxiden sind beispielsweise die 3d Orbitale des Übergangsmetalls oft stark mit den 2p Orbitalen der Sauerstoffliganden hybridisiert, so dass es zu einem Übergang von Sauerstoff 1s Orbital ins 3d-2p Hybridorbital kommen kann, die Intensität dieser Übergänge erlaubt mitunter Rückschlüsse auf den 3d bzw. 2p Anteil der Hybridorbitale [147].

¹² Die Anregungsenergie ist geringer als die Absorptionskante, bei der eine Anregung von Elektronen ins Kontinuum erfolgen kann. Man spricht deshalb im englischen vom *pre edge* Bereich

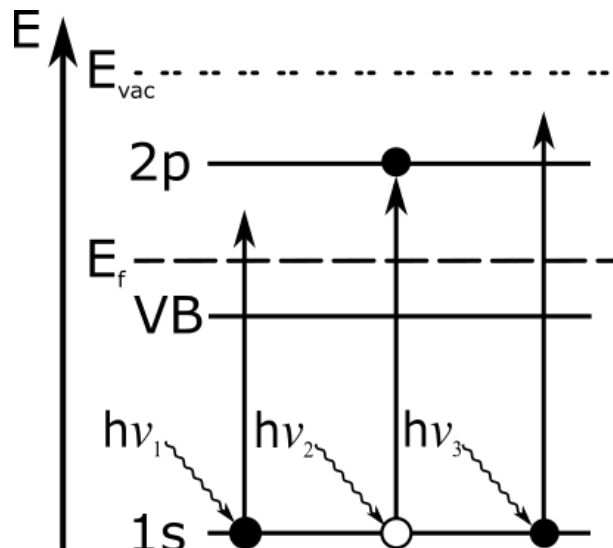


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Röntgenabsorption durch Anregung von Kernelektronen in gebundene Zustände. Absorption durch den $1s \rightarrow 2p$ Übergang kann nur bei der Photonenenergie $h\nu_2$ erfolgen, nicht aber bei $h\nu_1$ oder $h\nu_3$.

Bei der Analyse des unbesetzten Teils der elektronischen Struktur einer Probe mittels XANES kommt es zu einer experimentell verursachten Beeinflussung derselben, ähnlich zu Endzustandeffekten in der PES (siehe Abschnitt 2.6.1). Da im XAS Prozess ein Elektron von einem kernnahen Zustand auf ein vormals unbesetztes Niveau transferiert wird, entsteht ein Elektronenloch im kernnahen Bereich. Die Coulombinteraktion von Kernloch und angeregtem Elektron sorgt somit für eine Verzerrung der elektronischen Struktur, es kommt zu einer Abschirmung (*screening*) des Kernlochs. Das vom Kernloch verursachte elektrische Feld beeinflusst auch die energetische Lage der unbesetzten Zustände. Dies führt dazu, dass mittels XANES mitunter nicht die partielle Zustandsdichte der unbesetzten elektronischen Zustände eines Elements in der Materialprobe gemessen wird, sondern eine leicht abgewandelte elektronische Struktur.

EXAFS

Bei der Anregung mit hochenergetischen Photonen (> 50 eV oberhalb der Absorptionskante) werden Elektronen auf ungebundene Zustände angeregt, es kommt zur Emission von Photoelektronen. Da ein Elektron, welches durch Röntgenabsorption aus einem Atom emittiert wird, an Nachbaratomen zurück gestreut werden kann, kommt es meist zu Interferenzen zwischen emittiertem und rückgestreutem Elektron. Je nach Wellenlänge der jeweiligen Elektronen und Entfernung zwischen absorbierendem und streuendem Atom kommt es zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz (siehe Abbildung 24). Da die Wellenlänge der Elektronen direkt von der genutzten Photonenenergie abhängt, kann anhand des detektierten Interferenzmusters auf die lokale Struktur der Probe geschlossen werden. Mittels EXAFS ist es möglich, sowohl Bindungslängen als auch Koordinationszahlen von Atomsorten innerhalb einer Probe zu bestimmen.

Im Spektrum kommt es zu einer Dämpfung des detektierten Signals, welche im Wesentlichen von der Entfernung der betrachteten Absorber-Streuer Paare und dem Elektronenimpuls (d. h. der Photonenenergie) abhängt [145]. Aufgrund eines Amplitudenabfalls mit $1/R^2$ um den

Absorber, wird mittels EXAFS üblicherweise die Struktur des Bereichs von ca. 1 nm um den Absorber detektiert. Da somit die Nahordnung betrachtet wird, ist diese Strukturbestimmungsmethode nicht auf kristalline Proben beschränkt.

Aufgrund des recht beschränkten Bereichs, in dem für das EXAFS Signal relevante Streuungen stattfinden, ist es möglich, diese zu simulieren. Im Allgemeinen werden Koordinationsschalen von Streuern definiert, welche eine vergleichbare Entfernung zum Absorber aufweisen. Auf diese Art und Weise ist es möglich, mit überschaubarem Aufwand Informationen zur lokalen Struktur aus einem EXAFS Spektrum zu extrahieren [145]. Es ist hingegen nicht möglich, direkt aus den gemessenen Daten Rückschlüsse auf die Probe zu ziehen, es muss immer eine Transformation des gemessenen Spektrums in eine pseudo-radiale Verteilungsfunktion erfolgen (siehe Abbildung 27).

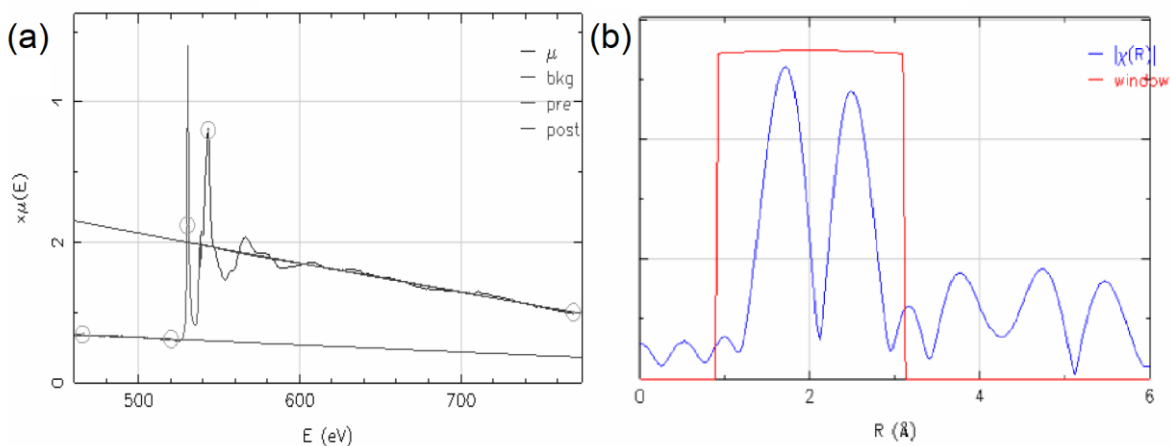


Abbildung 27: (a) EXAFS Messung mit angepasstem Untergrund; (b) aus EXAFS Messung berechnete pseudo-radiale Verteilungsfunktion [40].

Für das strukturelle Verständnis einer Probe ist es teilweise erstrebenswert, nicht nur Informationen über die radialsymmetrischen Koordinationsschalen zu erhalten, sondern tatsächliche dreidimensionale Informationen. Ist dies von Interesse, müssen nicht nur Streuprozesse vom Absorber zum Streuer betrachtet werden, sondern auch Mehrfachstreuungen mit mehreren Streuatomen. Dabei kommt es nicht zur Rückstreuung des emittierten Elektrons zum Absorber, sondern zu (mindestens) einem weiteren Streuatom. Die Streupfade und resultierenden Interferenzen werden somit schnell sehr komplex. Für hochsymmetrische Proben ist eine (rechenaufwendige) Simulation möglich, jedoch ist weiteres Wissen über die Probe, beispielsweise die genaue Symmetrie, erforderlich. Insbesondere bei niedriger symmetrischen Proben (welche oft realistischer sind), führt die Vielfalt von möglichen Mehrfachstreuungen oft zu zahlreichen theoretischen Strukturen für ein detektiertes Signal [145].

2.6.3 Grenzflächenexperimente

Wie in Abschnitt 2.4 dargelegt, sind die Grenzflächen zweier unterschiedlicher Materialien von großer Bedeutung für Batterien. Da Grenzflächen in elektrochemischen Zellen oftmals verborgen sind und somit für die Analyse nur schwer zugänglich, bieten sich

Modellexperimente an. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie (siehe Abbildung 20 Abschnitt 2.6.1) ist es möglich, die elektronischen und chemischen Prozesse an einer Grenzfläche zu analysieren, während man ein Material schrittweise aufbringt. Zur Untersuchung einer Grenzfläche sind dabei ein Substratmaterial mit ausgesprochen sauberer Oberfläche und eine gut kontrollierte Depositionstechnik für PES transparente Schichten erforderlich. Übliche Depositionstechniken, welche auch die Abscheidung von PES transparenten Schichten erlauben, sind beispielsweise Sputtern oder thermisches Verdampfen. Da im unmittelbaren Grenzflächenbereich mehr Reaktionen zu erwarten sind als in einigen Nanometer Entfernung, wird die Depositionszeit in Grenzflächenversuchen klassischerweise mit jedem Schritt verdoppelt. Zwischen den einzelnen Depositionsschritten erfolgt eine Analyse mittels PES. Da Deposition und Analyse meist nicht am selben Ort stattfinden können, ist das Unterbinden von Nebenreaktionen während des Transfers ein entscheidender Faktor für ein Grenzflächenexperiment. Um ausschließlich die Grenzfläche zwischen Substrat und Adsorbat zu charakterisieren, wird im Ultrahochvakuum gearbeitet, insbesondere bei alkalimetallhaltigen Verbindungen ist ein geringer Restdruck ($< 10^{-8}$ mbar) erforderlich.

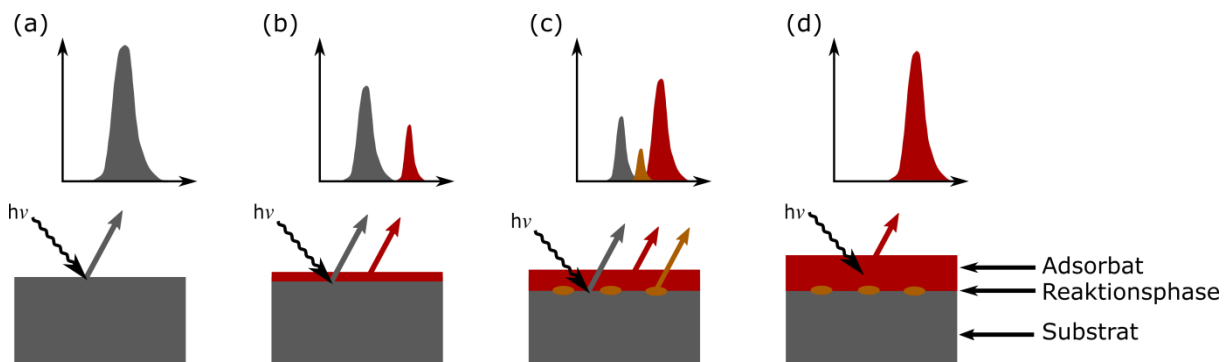


Abbildung 28: Schematische Darstellung eines Grenzflächenexperiments

Im ersten Schritt einer Grenzfläche wird mittels PES ausschließlich das Substrat untersucht (Abbildung 28a). Durch Aufbringen einer PES transparenten Schicht des Adsorbats erhält man ein Signal, welches sowohl Informationen über das Substrat als auch über das Adsorbat beinhaltet (Abbildung 28b). Bilden sich Reaktionsphasen an der Grenzfläche aus, können diese mittels PES ebenfalls detektiert werden (Abbildung 28c). Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der PES können dabei auch sehr geringe Mengen an Reaktionsphase nachgewiesen werden, welche mit anderen Untersuchungsmethoden nicht detektierbar sind. Wird die Schichtabscheidung weitergeführt, erreicht man schließlich einen Zustand, in dem nur Photoelektronen aus der Adsorbatschicht detektiert werden können (Abbildung 28d). Neben der äußerst sensiblen Detektion von Reaktionen gibt ein Grenzflächenexperiment mittels PES auch Information über die elektronische Struktur im Grenzflächenbereich. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, kommt es an Grenzflächen unter Umständen zu einem Transfer von Ladungsträgern welcher ein elektrisches Feld verursacht. Da die PES Informationen über das Fermi-niveau im Grenzflächenbereich liefert, kann ein eventuell vorhandenes Feld indirekt detektiert werden.

2.6.4 Elektrochemische Messungen

Zur Bestimmung der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Batteriekenngrößen werden elektrochemische Messungen durchgeführt. Grundsätzlich basieren elektrochemische Messverfahren immer auf den beiden Größen Strom und Spannung. Eine der beiden Größen wird vom Versuchsapparat vorgegeben, während die Änderung der jeweils anderen aufgenommen wird. Je nach aufgeprägtem Strom- bzw. Spannungsprofil können somit thermodynamische und kinetische Untersuchungen durchgeführt werden. Der Strom und Spannung vorgebende und messende Versuchsapparat wird als Galvanostat/Potentiostat bezeichnet.

Die messbare Spannung einer Batteriezelle entspricht der Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektroden in den beiden Elektroden. Eine Änderung des Potentials kann demzufolge zu (nahezu) beliebigen Teilen durch die Potentialänderungen der beiden Einzelelektroden verursacht werden. Theoretisch ist auch eine Änderungen der Potentiale der beiden Einzelelektroden in gleichem Maße denkbar, was zu keiner Änderung der Zellspannung führen würde. Um das Potential eines Elektrodenmaterials bestimmen zu können, wird deshalb die Spannung gegenüber einer gut bekannten Elektrode gemessen. In der Batterieforschung ist es üblich, die Spannung gegenüber dem jeweils verwendeten reinen Alkalimetall zu messen.

Da während des Experiments ein Stromfluss innerhalb der Batterie vorliegt, kommt es weiterhin zu einem ohmschen Spannungsabfall, welcher zur gemessenen Spannung beiträgt. Eine Möglichkeit, die Zellspannung ohne Einfluss des ohmschen Potentialabfalls zu messen ist die Verwendung einer zusätzlichen Referenzelektrode, über die kein Stromfluss stattfindet. Man spricht in diesem Fall von einem Dreielektrodenaufbau, bei dem der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt, wohingegen die Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode stattfindet. Werden hinreichend niedrige Ströme verwendet, kann der Einfluss des ohmschen Potentialabfalls vernachlässigt werden. Durch Nutzen einer Elektrode als Referenz- und Gegenelektrode vereinfacht sich der Versuchsaufbau zur Zweielektrodenanordnung.

Galvanostatisches Zyklieren mit Potentialbegrenzung (GCPL)

Beim galvanostatischen Zyklieren mit Potentialbegrenzung (GCPL - *Galvanostatic Cycling with Potential Limitation*) wird einer Batterie ein konstanter äußerer Strom aufgeprägt. Die äußere Elektronenmigration ist mit einer inneren Ionenbewegung verbunden. Da sich die Stöchiometrie der Elektroden mit der De-/Interkalation der Ionen und Elektronen ändert, kommt es auch zur Änderung der Elektrodenpotentiale. Die Änderung der Potentialdifferenz ist als Batteriespannung messbar. Ein für Lithiumionen-Batterien (mit LiCoO_2 Kathode) typischer Verlauf von Strom und Spannung während der GCPL Messung ist in Abbildung 29 dargestellt. Für eine detailliertere Betrachtung (der Variation) der Zellspannung sei hier auf Abschnitt 2.1.2.1 verwiesen.

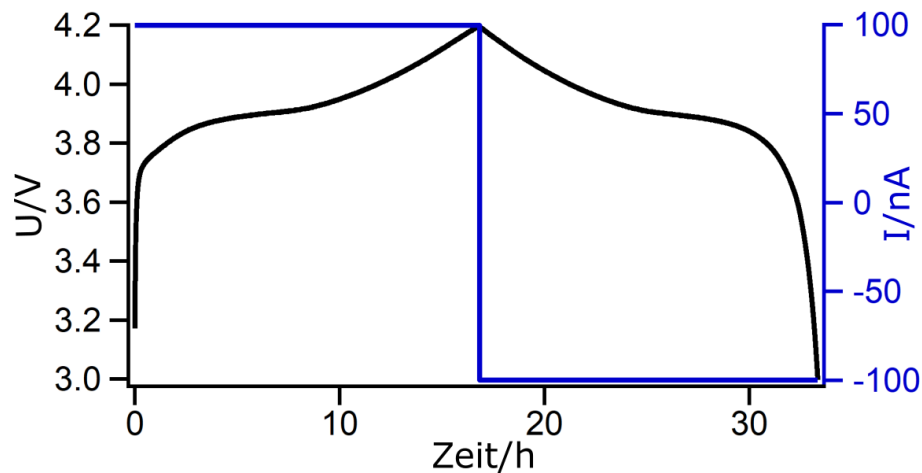


Abbildung 29: Mittels GCPL experimentell bestimmte Lade-Entladekurve von LiCoO_2 gegenüber metallischem Li. Lade- und Entladestrom (blau) wurden konstant gehalten, während der Potentialverlauf (schwarz) gemessen wurde. Lade- und Entladeprozess wurden im für die Materialpaarung LiCoO_2/Li charakteristischen Potentialbereich 3.0-4.2 V durchgeführt.

Neben der Differenz der Elektrodenpotentiale durch De-/Interkalation lassen sich mittels GCPL auch Nebenreaktionen beobachten. Alle in einer Batteriezelle ablaufenden Reaktionen, welche nicht der reversiblen Ladungskompensation der De-/Interkalation der (Alkali)ionen dienen, bezeichnet man als Nebenreaktionen. Durch den Stromfluss während des GCPL Testverfahrens werden mitunter Nebenreaktionen induziert. Die elektrochemischen Signale der Nebenreaktionen überlagern sich mit der Spannungsvariation der Elektrodenpaarung. In der Batterieforschung ist die thermodynamische Instabilität von Elektrolyten im mittels GCPL untersuchten Potentialbereich ein übliches Problem [86]. Die ablaufenden Reaktionen können auch in GCPL Messungen beobachtet werden, insbesondere im ersten Ladezyklus nach der Assemblierung einer Zelle [148-150]. Verlässliche GCPL Messungen für die Untersuchung von Elektrodenmaterialien sind somit nur möglich, wenn sich eine hinreichend passivierende Reaktionsschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt ausgebildet hat, wodurch Nebenreaktionen unterbunden werden.

Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie betrachtet man die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Probe unter Wechselstrom, diese ist Frequenzabhängig (siehe Abbildung 30). Grundsätzlich wird, wie bei allen elektrochemischen Messungen, ein definiertes Strom- oder Spannungssignal aufgeprägt und die Veränderung der jeweils anderen Größe gemessen [151]. Im Bereich der Impedanzspektroskopie ist es weit verbreitet, eine sinusförmige Spannungsmodulation geringer Amplitude aufzuprägen und den resultierenden Stromfluss zu messen¹³. Zeitgleich mit der Anregung durch eine Wechselspannung kann eine konstante Gleichspannung beliebiger Größe angelegt werden. In diesem Fall bietet sich wieder die Nutzung einer definierten Referenzelektrode an, an der kein Stromfluss stattfindet.

¹³ Von dieser Stelle an wird die weitere Argumentation auf dem Messprinzip des Aufprägens einer äußeren sinusförmigen Wechselspannung und dem Messen des resultierenden Stromflusses geführt. Alle Betrachtungen gelten analog auch für das Aufprägen eines Stroms und das Messen der Spannung.

Das Verhältnis von Spannung zu Strom wird im Bereich des Wechselstroms Impedanz genannt. Da die Impedanz eines untersuchten Systems durch verschiedene Prozesse beeinflusst wird, die unterschiedliche Zeitkonstanten besitzen können, sind einzelne Prozesse innerhalb des Probenkörpers mitunter anhand der Frequenzabhängigkeit der Impedanz detektierbar.

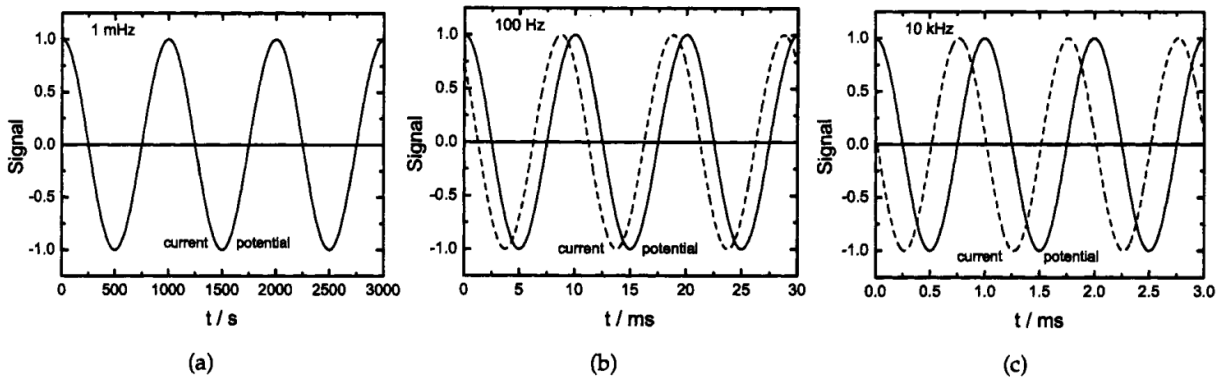


Abbildung 30: Sinusförmige Spannungsanregung (durchgezogene Linie) und resultierende Stromdichte (gestrichelte Linie) eines Systems bei den Frequenzen 1 mHz (a), 100 Hz (b) und 10 kHz (c). Deutliche Unterschiede in der Phasenverschiebung für unterschiedliche Frequenzen sind sichtbar [152].

Eine (aufgeprägte) Wechselspannung kann mittels $U(t) = U_A \cdot \sin(\omega t)$ beschrieben werden, wobei U_A die Spannungsamplitude und ω die Frequenz sind. Da es im Wechselstrombereich nicht nur zu einer Dämpfung des Stroms, sondern auch zu einer Phasenverschiebung desselben kommen kann, stellt sich der (gemessene) Strom als $I(t) = I_A \cdot \sin(\omega t + \theta)$ dar, wobei θ die Phasenverschiebung beschreibt. Da die mathematische Betrachtung von Wechselstrom in der Zeitdomäne recht komplex ist, arbeitet man üblicherweise mit einer Fouriertransformation in den Frequenzraum. Die Darstellung von Strom und Spannung vereinfacht sich somit zu $U(\omega) = U_A \pi$ und $I(\omega) = I_A \pi e^{i\theta}$. Nach dieser Transformation ergibt sich wieder ein einfacher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, nach Art des Ohmschen Gesetzes

$$Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega)$$

wobei $Z(\omega)$ die Impedanzfunktion darstellt. Da es sich um eine Funktion im Raum der komplexen Zahlen handelt, bieten sich verschiedene Darstellungen für die Impedanzfunktion an.

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = |Z| \cdot e^{i\theta}$$

Diese Darstellungen korrelieren mit den üblichen graphischen Darstellungen von gemessenen Impedanzfunktionen. Wird der Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil aufgetragen, spricht man von einer Nyquistdarstellung. Alternativ kann man die Phasenverschiebung und den Betrag der Impedanz über der Messfrequenz auftragen, man spricht vom Bodediagramm (siehe Abbildung 31).

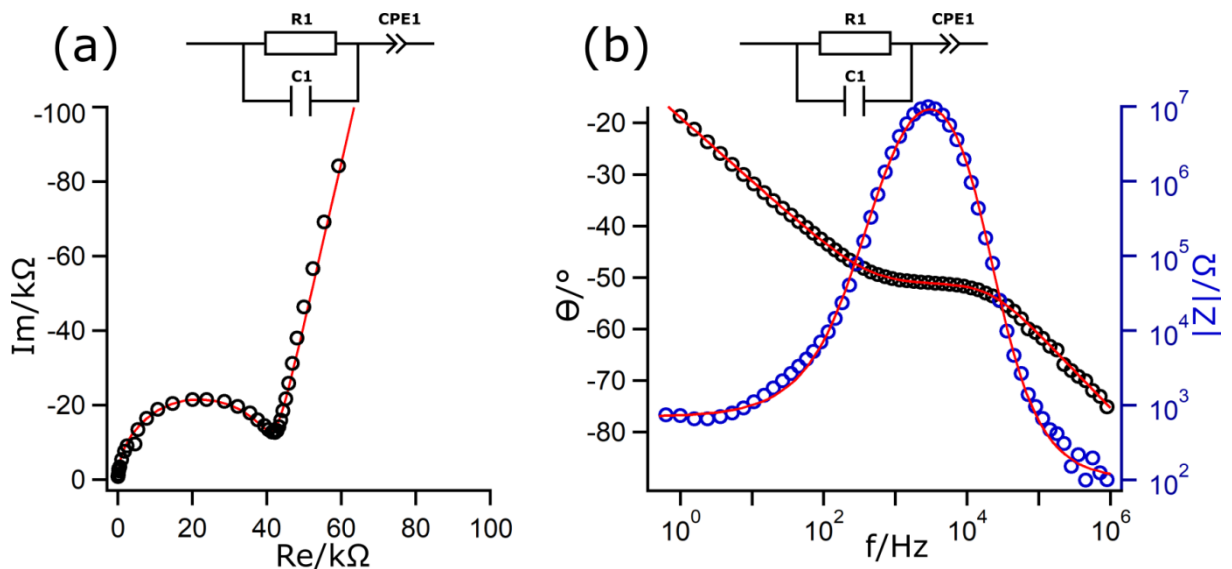


Abbildung 31: Gemessene Impedanz eines Feststoffelektrolyten in der Nyquistdarstellung (a) und im Bodediagramm (b). Die rote Linie in beiden Diagrammen entspricht der Impedanzfunktion des über dem Diagramm dargestellten Ersatzschaltkreises.

Zur Beschreibung komplexerer (realer) Systeme nutzt man oftmals eine Reihen-/Parallelschaltung von mehreren bekannten Elementen, wie beispielsweise Resistoren und Kondensatoren. Für die Grenzfälle dieser vereinfacht sich die Impedanzfunktion, da lediglich der Realteil (Resistor) bzw. Imaginärteil (Kondensator) existiert.

$$Z_R = Z' = R$$

$$Z_C = iZ'' = -i/\omega C$$


Das Verhalten eines Feststoffelektrolyten kann beispielsweise in guter Näherung durch die Parallelschaltung eines Resistors und eines Kondensators (RC-Element) dargestellt werden. Eine solche Beschreibung wird als Simulation mittels Ersatzschaltbild bezeichnet.

In Ersatzschaltbildern zur Beschreibung von realen Systemen ist es oftmals notwendig nicht nur mit klassischen Resistoren und Kondensatoren zu arbeiten. Ein oft verwendetes mathematisches Modell ist das sogenannte Constant Phase Element (CPE). Dabei handelt es sich nicht um die idealisierte Darstellung eines realen Elements, sondern um ein mathematisches Konstrukt. Die Impedanzfunktion des CPE ist:

$$Z_{CPE} = A/(i\omega)^\alpha$$

Beim CPE gibt es also zwei Variablen A und α , deren Variation das CPE beschreiben. Für die Grenzfälle 0 und 1 des Exponenten α entspricht die Impedanzfunktion des CPE derer eines Resistors bzw. Kondensators. Ein weiterer üblicher Sonderfall des Exponenten ist $1/2$, dieser kann jedoch von unterschiedlichen Phänomenen hervorgerufen werden. Üblicherweise wird ein Exponent von $1/2$ als Diffusionsverhalten betrachtet, Armstrong et al. zeigten aber, dass ein solches Verhalten auch durch Oberflächenrauigkeiten hervorgerufen werden kann [153]. In einem solchen Fall sind mitunter weitere Analysen zum Verständnis der Probe notwendig.

Ein grundlegendes Problem der Impedanzspektroskopie und der Auswertung mittels Ersatzschaltbildern ist die Vielzahl an Parametern, die schon bei recht einfachen



Ersatzschaltbildern die resultierende Impedanzfunktion beeinflussen. Aufgrund der hohen Zahl an Variablen, ist eine Bestimmung mit nur einer experimentellen Impedanzfunktion oft nicht zulässig. Für eine erfolgreiche Auswertung von Impedanzmessungen ist ein hohes Maß an Wissen über die Probe notwendig, meist werden mehrere Messungen mit Teilsystemen durchgeführt.

3 Methodik

3.1 Experimenteller Ansatz

Im Rahmen dieser Arbeit wurden modellartige Natrium- und Lithiumionen basierte Feststoffzellen hergestellt. Ausgangspunkt jeder Feststoffzelle war dabei ein makroskopischer Feststoffelektrolyt mit einer hohen Ionenleitfähigkeit für Natrium- bzw. Lithiumionen. Durch Aufbringen von Elektrodenschichten auf Vorder- und Rückseite des Feststoffelektrolyten ergab sich eine schichtartige Modellzelle.

Da als Elektroden reine Aktivmaterialien verwendet wurden, waren in den untersuchten Modellzellen lediglich die Grenzflächen zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolytsubstrat bedeutsam. Mittels modellartiger Grenzflächenexperimente (siehe Abschnitt 2.6.3) konnten die Vorgänge an den Grenzflächen innerhalb der Zellen untersucht und mit den Zelleigenschaften korreliert werden.

Für natriumbasierte Modellzellen war es möglich eine Vorgehensweise zu entwickeln, um die freiliegende Kathodenschicht gleichzeitig elektrochemisch zu deinterkalieren und an dieser PES zu messen.

3.2 UHV Apparaturen

Soweit für die einzelnen Experimente nicht zwingend erforderlich, wurden Untersuchungen dieser Arbeit unter UHV Bedingungen ohne Atmosphärenkontakt der Probe durchgeführt. Diese Vorgehensweise erlaubt es (nahezu) kontaminationsfreie Proben herzustellen. Kern der Versuche dieser Arbeit war dabei das integrierte UHV-Labor DAISY-BAT (DArmstädter Integriertes SYstem für BATterieforschung). In diesem System sind verschiedene Depositionskammern sowie eine photoelektronenspektroskopische Analysekammer (XPS/UPS) an ein Verteilersystem angeschlossen, der Transferdruck des Systems beträgt permanent $< 10^{-8}$ mbar.

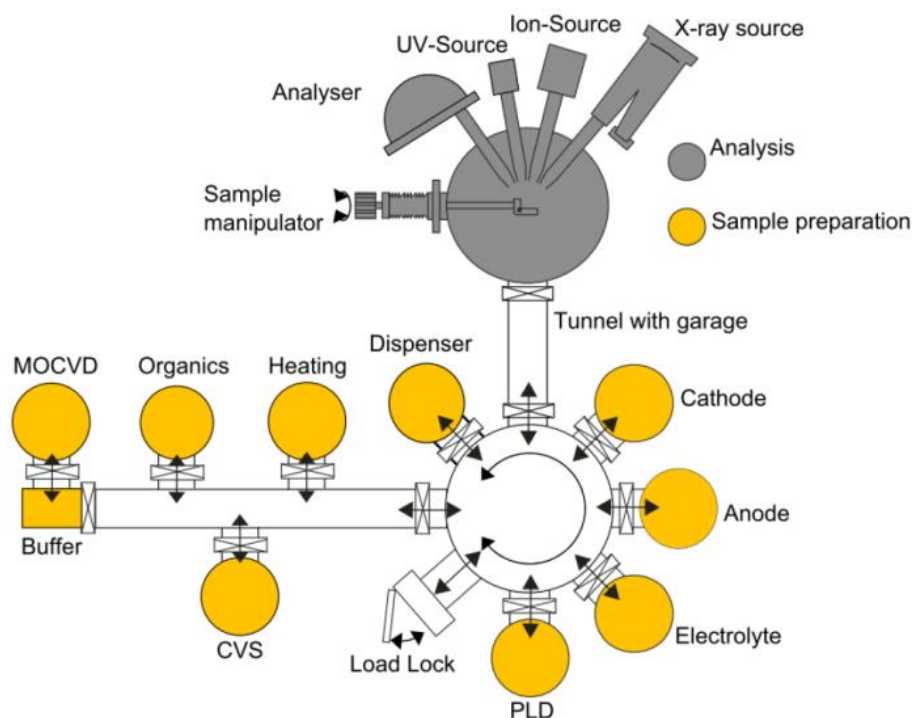


Abbildung 32: Schema des integrierten UHV Systems DAISY-BAT nach [111]

Proben, welche im DAISY-BAT hergestellt wurden, konnten mittels einer Transferbox an eine mit Argon (Air Liquide 99,999%) gefüllte Glovebox (MBraun LABstar) transferiert werden. Die Sauerstoff und Wasserkonzentration innerhalb dieser Glovebox betrug < 0.1 ppm, wodurch Experimente mit reinen Alkalimetallen möglich waren.

Für Experimente an der variablen Photonenquelle BESSY II wurden Proben aus dem DAISY-BAT mittels einer aktiv gepumpten Transferkammer DAISY-MOVE [154] an das dortige UHV System SoLiAS (Solid Liquid Analyse System) verbracht. Die Messungen erfolgten dort am Strahlrohr U56-2 PGM2.

3.3 Substratpräparation

Als Substrate wurden verschiedene anorganische Feststoffelektrolyte genutzt. Diese funktionellen Substrate erlaubten die Abscheidung kristalliner Schichtgitteroxiddkathoden bei hohen Temperaturen, sowie das Zyklieren der Dünnschichtkathoden gegen eine Anode.

Genutzte Natriumionenleiter waren zum einen ein kommerzielles $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Firma ionotec inc. [91], zum anderen ein im Labormaßstab am Forschungszentrum Jülich hergestelltes NASICON¹⁴ [103]. Die Substrate wurden als $10 \times 10 \times 0,5$ mm Plättchen ($\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) oder $10\text{-}11 \times 0,6\text{-}1,6$ mm Pellets (NASICON) geliefert.

Die NASICON Pellets des Forschungszentrum Jülich wurden vor der Schichtabscheidung teilweise geschnitten und poliert. Das Schneiden der Natriumionenleiter erfolgte zum Beginn der Arbeit auf einer Loadpoint Microace Wafersäge, später an einer Diamantdrahtsäge. Es konnte kein Unterschied zwischen Substraten die auf unterschiedlichen Sägen geschnitten

¹⁴ Nominelle Zusammensetzung: $\text{Na}_{3,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$

worden festgestellt werden. Eine Politur der Natriumionenleiter fand entweder auf einer Logitech 1PM51-1 Poliermaschine mit Logitech SF-1 Politur statt oder von Hand in Schutzgasatmosphäre mittels SiC Schleifpapier¹⁵. Nach der Politur wurden Politurreste im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser entfernt, die Substrate wurden anschließend 1 h bei 1000 °C (Na-β''-Al₂O₃) bzw. 800 °C (NASICON) an Luft wärmebehandelt¹⁶.

Als Lithiumionenleiter wurden Substrate der Firma OHARA Inc. genutzt. Es handelt sich dabei zum einen um eine polierte Glaskeramik welche NASICON Kristallite enthält (LATGP), zum anderen um ein gesintertes NASICON Pulver (LATP) [101]. Beide Substratarten¹⁷ wurden als 1'' x 1'' große, 150 µm dicke Plättchen geliefert. Die verwendeten Lithiumionenleiter wurden nicht weiter präpariert, nach Schneiden mit Diamantstift und Stahllineal wurde der Lieferzustand genutzt.

3.4 Depositionstechniken

3.4.1 RF-Magnetron Sputtern

Alle untersuchten Sputterschichten wurden in der Anodenkammer des integrierten UHV Systems DAISY-BAT abgeschieden, welche schematisch in Abbildung 33 dargestellt ist. Der Name Anodenkammer entspricht der ursprünglich vorgesehenen Materialklasse, während dieser Arbeit wurden jedoch auch Kathoden- und Elektrolytschichten in der Anodenkammer abgeschieden. Es handelt sich bei dieser Kammer um eine Depositionsanlage für die Abscheidung in variabler Prozessatmosphäre aus jeweils einem Target, optional konnten die Substrate während der Deposition beheizt werden.

¹⁵ Diese Präparation wurde noch in Jülich vorgenommen

¹⁶ Das Aufheizen und Abkühlen erfolgte jeweils innerhalb von 8 h

¹⁷ Die genaue Zusammensetzung ist hierbei unklar. Die Glaskeramik entstammt dem Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂ System, der Pulverpressling dem Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂ System.

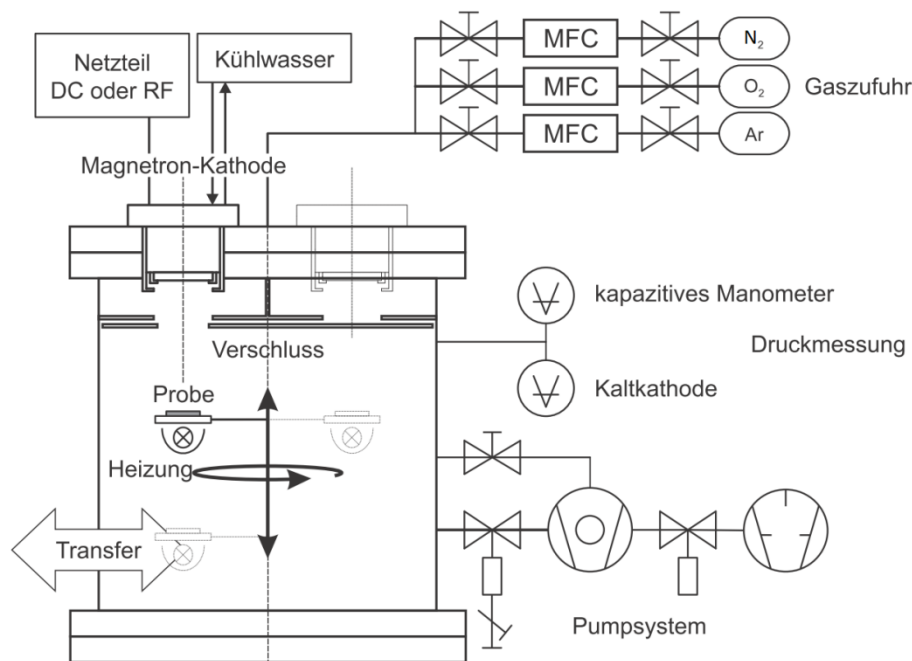


Abbildung 33: Schematische Darstellung der genutzten Sputterdepositionskammer nach [155]

Die definierte Einstellung eines Prozessgasflusses erfolgt mittels eines MKS PR4000b Massenflussregler, die Reinheit der verwendeten Prozessgase der Firma Air Liquide betrug mindestens 99,998 %. Der mittels Gasfluss und variabler Pumpleistung einstellbare Prozessdruck wurde mit einem kapazitiven Pfeiffer CMS Druckmessgerät überwacht. Für den Sputterprozess wurden kommerzielle Rundtargets von 2'' Durchmesser in Ion`X-2'' Planarmagnetrons der Firma Thin Film Consulting betrieben. Die RF Leistung wurde von einem Hüttinger PFG-RF 300 Generator erzeugt. Abhängig von verwendetem Target und Prozessparametern musste die Impedanz der Quelle an das Kammer/Plasma System angepasst werden, dies erfolgte mittels einer Hüttinger PFM 1500A Matchbox. Die genutzten Abscheideparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Standard Depositionsparameter der in der Anodenkammer gesputterten Schichten

Material	NaCoO ₂		LiPON	LiCoO ₂ - Deposition	LiCoO ₂ - Annealing	Platin
Target (Lieferant)	NaCoO ₂ (FHR)	NaCoO ₂ (SCM)	Li ₃ PO ₄ (Lesker)	LiCoO ₂ (Lesker)	-	Pt (Lesker)
Reinheit/%	99,9	99,99	99,95	99,9	-	99,99
Druck/mbar	8·10 ⁻³	8·10 ⁻³	3·10 ⁻³	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3·10 ⁻³
Gasfluss/SCCM	6 Ar 6 O ₂	10 Ar	10 N ₂	10 Ar	10 Ar 10 O ₂	10 Ar
Temperatur/°C	550	550	RT	RT	500	RT
Leistung/W	50	50	50	50	-	20

3.4.2 Pulsed Laser Deposition

Für natriumbasierte Modellzellen wurden Na_xCoO₂ Dünnschichtkathoden mittels PLD abgeschieden. Dieser Arbeitsschritt wurde von Philipp Kehne (Arbeitsgruppe Alff) an der PLD Anlage des DAISY-BAT durchgeführt. Das jeweils verwendete Substrat wurde dabei in

10^{-2} mbar Sauerstoffatmosphäre auf 500 °C geheizt. Die Deposition erfolgte durch Ablation eines Na_xCoO_2 Targets mittels eines KrF Excimer Laser ($\lambda = 248$ nm) mit einer Energiedichte von 1,2 J/cm² und einer Pulsfrequenz von 5 Hz. Aus Voruntersuchungen zu dieser Deposition [156] war bekannt, dass es im PLD Prozess zu einem Natriumverlust kommt, weshalb überstöchiometrische Targets verwendet wurden (Natrium:Kobalt = 3:1). Nach dem Depositionsprozess wurden die Na_xCoO_2 Schichten teilweise in 400 mbar Sauerstoffatmosphäre wärmebehandelt. Die Schichtdicke der verwendeten PLD Schichten betrug 650-750 nm.

3.4.3 Alkalimetall Deposition

Abhängig von den gewünschten Schichteigenschaften erfolgte die Deposition von Alkalimetallen mittels zweier unterschiedlicher Techniken. Für XPS-transparente Dünnschichten reproduzierbarer Schichtdicke wurden Alkalimetall-Dispenser der Firma SAES Getters genutzt (siehe Abbildung 34b), dieses Verfahren kam bei Grenzflächenexperimenten zum Einsatz. Für dickere, XPS-intransparente Schichten, welche als Anode für im UHV System assemblierte Modellzellen dienten, wurde eine Tiegelquelle genutzt. Beide Abscheidetechniken fanden in der sogenannten Dispenserkammer des integrierten UHV System DAISY-BAT statt. Die jeweils verwendete Quelle befand sich dabei unterhalb der Probe. Für eine präzise Kontrolle der Depositionszeit wurde die Probenoberfläche erst nach Erreichen einer konstanten Quelltemperatur in Richtung der Quelle gedreht.

Im Fall von Alkalimetall-Dispensern wurden je Versuch zwei Dispenser an einer doppelten UHV-Stromdurchführung montiert und an die Kammer geflanscht. Die Kammer konnte bei 150 °C ausgeheizt werden, da Dispenser erst ab ca. 550 °C Alkalimetall abgeben. Somit wurde ein Kammerdruck von $\sim 10^{-9}$ mbar erreicht. Um jegliche Verunreinigungen auf der Dispenserhülle zu verdampfen, bevor die Alkalideposition begann, wurden die Dispenser innerhalb etwa einer Woche kontrolliert auf ca. 500 °C aufgeheizt. Die eigentliche Alkalideposition erfolgte bei einem konstanten Heizstrom von 6,5 A für Natrium-Dispenser bzw. 8,0 A für Lithium-Dispenser.

Für die Alkalideposition aus einer Tiegelquelle (siehe Abbildung 34a) wurden Knudsen-Zellen genutzt, welche in der Arbeitsgruppe selbst hergestellt werden (Luschitz-Quellen). Ein Al_2O_3 Tiegel wird dabei resistiv durch Tantaldrähte beheizt, die Außentemperatur des Tiegels wird mittels eines Thermoelements überwacht. Aufgrund der hohen Reaktivität der Alkalimetalle wurde der in einem Vakuumkammerrohr montierte Tiegel in einer Glovebox hochreiner Argonatmosphäre (siehe Abschnitt 3.7) befüllt. Nach dem Befüllen wurde das Rohr mit montiertem Tiegel zügig und aufrecht¹⁸ zur Dispenserkammer transportiert und dort angeschraubt. Die Kammer wurde so schnell wie möglich abgepumpt. Da die Kammer nach Montage des mit Alkalimetall gefüllten Tiegels

¹⁸ Aufgrund der im Vergleich zu Luft leicht höheren Dichte von Argon, konnte durch aufrechten Transport im Vakuumkammerrohr eine stark argonhaltige Atmosphäre erhalten werden. Die Reaktionen des Alkalimetalls sind somit wesentlich abgeschwächt.

nicht mehr ausgeheizt werden konnte, wurde mindestens zwei Wochen abgepumpt, um einen guten Kammerdruck zu erhalten. Sobald die Vakuumkammer während dieser Zeit einen Druck von 10^{-8} mbar erreicht hatte, wurde der Tiegel für einige Stunden auf ca. 50 °C erhitzt, um Verunreinigungen auszugasen. Die eigentliche Deposition des Alkalimetalls erfolgte bei einem konstanten Heizstrom von 0,8 A, was einer Tiegeltemperatur von etwa 200 °C entsprach.

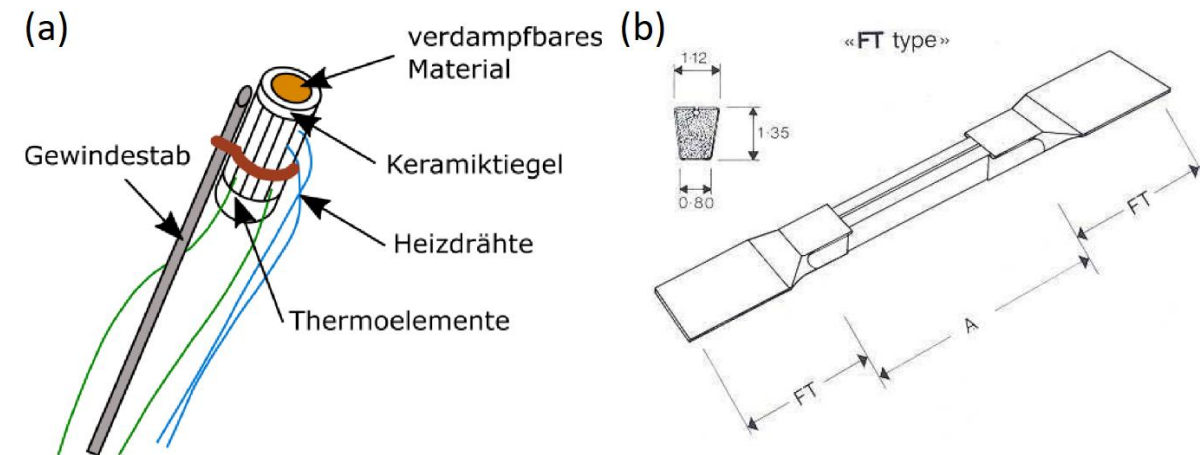


Abbildung 34: Schematische Darstellung von (a) einer Tiegelquelle zum Verdampfen von Alkalimetallen im UHV [157]; (b) Alkalimetall-Dispenser der Firma SAES Getters [133]

3.5 Feststoffbatterien in der Glovebox

Feststoffelektrolyt-basierte Modellzellen wurden in der Glovebox zusammengesetzt. Ein Feststoffelektrolytsubstrat wurde dazu im DAISY-BAT mit einer Dünnschichtkathode beschichtet und anschließend zur Glovebox transferiert. NaCoO_2 Schichten wurden mittels PLD abgeschieden (siehe Abschnitt 3.4.2) LiCoO_2 Schichten wurden gesputtert (siehe Abschnitt 3.4.1). Als Anodenmaterial wurde das entsprechende, reine Alkalimetall mechanisch auf den Feststoffelektrolyt gepresst. Um eine sauberere Alkalimetalloberfläche zu erhalten, wurde diese mit einem Spatel abgekratzt.

Natriumbasierte Zellen wurden in einer Swagelokzelle eingebaut, was es ermöglichte, die fertige Zelle aus der Glovebox aus zu schleusen und extern zu zyklieren. Im Fall von lithiumbasierten Zellen war dies nicht möglich, da die Haltekräfte innerhalb der Swagelokzelle bereits ausreichten, um die 150 μm dicken, spröden Feststoffelektrolytsubstrate zu zerbrechen. Für lithiumbasierte Zellen wurde ein offener Aufbau genutzt, bei dem der mit LiCoO_2 beschichtete Feststoffelektrolyt zusammen mit Lithiumfolie zwischen zwei Kupferfolien eingeklemmt wurde. Da keine Verkapselung vorlag, wurden diese Modellzellen unter Schutzgas innerhalb der Glovebox zyklisiert.

3.6 Analysetechniken

3.6.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS Messungen wurden im integrierten UHV System DAISY-BAT durchgeführt. Es wurde ein PHI 5000 VersaProbe Spektrometer mit monochromatisierter Al- K_{α} Quelle verwendet. Die Strahlung wurde dabei auf einen kreisförmigen Messbereich von 200 μm Durchmesser fokussiert, was Untersuchungen auch an kleinen Proben ermöglichte. Die am System vorhandenen alternativen Strahlungsquellen einer Mg- K_{α} Röntgenröhre und einer He-UPS Lampe konnten aufgrund der sehr großen Messbereiche nicht genutzt werden (der Messbereich war größer als die verwendeten Proben). Zur Kalibrierung der Bindungsenergie wurde ein Edelmetallstandard im System mittels Ar^+ Ionenbeschuss gesäubert und das Kernniveau sowie die Fermikante gemessen. Alle Detailspektren wurden mit einer Passenergie von 23,5 eV aufgenommen, Übersichtsspektren mit 187,5 eV.

Im Fall von nicht elektronenleitfähigen Substraten (Feststoffelektrolyten) war eine solche Kalibrierung der Bindungsenergieskala nicht ohne weiteres möglich. Je nach Restleitfähigkeit musste oftmals mit Neutralisator vermessen werden (siehe Abschnitt 2.6.1). Es wurde ein Zweistrahlneutralisator genutzt, welcher eine konstante, von der Restleitfähigkeit des Substrats abhängige Überkompensation aufwies. Durch Vergleichsmessungen von nicht geerdeten Edelmetallschichten auf Feststoffelektrolytproben konnte diese Überkompensation des Neutralisators bestimmt werden. Dieses Verfahren ermöglicht eine genaue Bestimmung der absoluten Bindungsenergie auch für isolierende Substrate. Da jedoch ein gut definiertes Substrat Voraussetzung für dieses Verfahren ist, kann es bei der Auswertung von Grenzflächenexperimenten zu Unsicherheiten in der Bindungsenergiekalibrierung kommen¹⁹.

3.6.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Für XAS Messungen wurden Modellzellen im DAISY-BAT unter UHV Bedingungen hergestellt und mittels der UHV Transportkammer DAISY-MOVE an die UHV Anlage SoLiAS transportiert. Die SoLiAS war für die Messungen dieser Arbeit am Strahlrohr U56-2 PGM2 des Synchrotron BESSY II angeschlossen. Die Modellzellen konnten dabei entweder im geladenen oder frisch präparierten Zustand transportiert werden. Zur elektrochemischen Deinterkalation der Zellen vor der XAS Untersuchung wurde eine UHV Zyklierkammer an die SoLiAS angeschlossen und die Zellen vor Ort mit dem Potentiostaten GAMRY Reference 600 auf ein definiertes Potential geladen.

Die XAS Messungen erfolgten mittels SEY (*secondary electron yield*) Messungen in einem Abstand von 28 eV zur Absorptionskante. Da die Anzahl der generierten Photoelektronen (Sekundärelektronen) proportional zur Röntgenabsorption ist, kann in diesem Messmodus die Röntgenabsorption mit einem Photoelektronendetektor gemessen werden. Genutzt wurde der

¹⁹ Wird im Grenzflächenexperiment eine Adsorbatschicht genutzt, die anders leitfähig ist als das Substrat kommt es zu einer Änderung der Leitfähigkeit im spektroskopierten Bereich und somit zu anderen Überkompensationen des Neutralisators.

Photoelektronendetektor SPECS Phoibos 150 der SoLiAS im constant final state Modus mit einer Passenergie von 3 eV. Für den Vergleich unterschiedlicher Messungen wurden alle XAS Spektren auf einen Wert weit hinter der Absorptionskante normiert. Bei der Sauerstoff K-Kante wurde auf die Absorption bei 600 eV Anregungsenergie normiert, bei der Kobalt L-Kante auf 850 eV.

3.6.3 Elektrochemische Messungen

Zur elektrochemischen Charakterisierung von Proben wurden verschiedene Potentiostaten verwendet: Impedanzmessungen erfolgten ausschließlich an einem Zahner IM6 Potentiostaten im Frequenzbereich von 1 Hz-1 MHz. Die Spannungsamplitude betrug bei allen Impedanzmessungen 10 mV. Für Lade-Entladeversuche an Modellzellen wurden die Potentiostaten Princeton VMP2 und Gamry Reference 600 verwendet. Alle Experimente zur elektrochemischen Deinterkalation unter UHV Bedingungen (quasi operando XPS und quasi in-situ XAS) wurden mit dem Gamry Reference 600 Potentiostaten durchgeführt. Dieser Potentiostat ist relativ leicht transportabel und lässt sich deshalb gut an UHV Kammern anschließen.

3.7 Weitere verwendete Techniken

Dünne Metallschichten (z.B. Stromableiterschichten für Impedanzmessungen) wurden in einem LOT Quantum Design Q300TD Sputtercoater abgeschieden.

Schichtdickenmessungen und auflichtmikroskopische Messungen der genauen Fläche von Impedanzkontakten erfolgten an einem Dektak XT Profilometer.

Ramanspektren wurden an einem Horiba LabRam HR 800 Spektrometer aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit einem He-Ne Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

Zur Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde ein Rigaku Smartlab® Diffraktometer mit Cu K α Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) genutzt.

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen erfolgten an einem Philips XL30 FEG im Sekundärelektronenkontrastmodus.

Die Auswertung von XPS Spektren erfolgte mit den Programmen MultiPak 9.6.1.7 und CasaXPS 2.3.16. Für die Berechnung der mittleren freien Weglängen von Photoelektronen wurde die NIST Software IMFPWIN 1.2 verwendet. Impedanzdaten wurden mittels ZView 3.5a ausgewertet. Alle Darstellungen von Messdaten erfolgten mit Igor Pro 6.11 und Inkscape 0.93.

Messungen von Depositions- und Wärmebehandlungszeiten erfolgten mittels digitaler Stoppuhren der Firma Roth.

4 Feststoffbatterien

Das zentrale experimentelle Element dieser Arbeit sind modellartige Feststoffbatterien. Bevor in den folgenden Kapiteln innere Grenzflächen und Kathodenmaterial der Modellzellen detaillierter untersucht werden, sollen an dieser Stelle einige Aspekte der Modellzellen selbst betrachtet werden.

4.1 Plattierung von Alkalianoden

In Modellzellen wird oftmals reines Alkalimetall als Anode und Referenzelektrode genutzt. Die Deposition und Handhabung reiner Alkalimetalle stellt jedoch aufgrund der hohen Reaktivität eine Herausforderung dar. Mitunter wird deshalb keine Alkalianode aufgebracht, sondern lediglich ein Stromableiter aus einem anderen Metall.

Neudecker et al. nutzten diese Praxis im Jahr 2000 erstmals zum Bau einer „lithiumfreien“ Lithiumionen-Batterie [116]. Grundsätzlich handelt es sich bei den Versuchen von Neudecker et al. sowie bei darauf aufbauenden Arbeiten um eine galvanische Deposition von metallischem Lithium an der Grenzfläche von Feststoffelektrolyt (LiPON) und Stromableiter (Kupfer). In Arbeiten zu lithiumbasierten Dünnschichtbatterien [111, 158] zeigten sich je nach Plattierungsmetall unterschiedliche Verhaltensmuster: Teilweise ist es nicht möglich, funktionierende Batterien herzustellen, teilweise kommt es aufgrund von Legierungsbildungen zwischen Plattierungsmetall und Lithium zu zusätzlichen Effekten im Spannungsverlauf der Batterie. Für die in-situ Plattierung von Lithiumanoden hat sich Kupfer als anodenseitiger Stromableiter etabliert [111].

Für natriumbasierte Batterien waren zum Stand dieser Arbeit keine Erfahrungen zum Plattieren der Alkalianode an einem metallischen Stromableiter vorhanden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Plattierungsmetalle untersucht. Dies geschah zum einen mittels $\text{NaCoO}_2/\text{NASICON}/\text{M}$ ($\text{M}=\text{Metall}$) Modellzellen, zum anderen mittels der Deposition von metallischem Natrium im UHV System. Die Modellzellen wurden durch PLD Deposition einer NaCoO_2 Schicht und Sputterdeposition einer Stromableiterschicht (im Sputtercoater) auf einem NASICON Substrat hergestellt. Anschließend wurden sie in der Glovebox unter Schutzgas zyklert. Die vom Elektrolyten abgewandte Seite des metallischen Stromableiters wurde nach dem Zyklieren mittels XPS untersucht, um zu überprüfen, ob es wie gewünscht zu einer Abscheidung des metallischen Natriums an der NASICON/Metall Grenzfläche kam (in diesem Fall würde kein Natrium an der Metalloberfläche vorliegen) oder ob eine Legierungsbildung stattgefunden hat.

Als Modellexperiment für die Interaktion eines Plattiermetalls mit Natrium wurden Metallfolien im UHV System mittels Ar^+ sputtern gesäubert und anschließend Natrium aus einem Alkalimetall-Dispenser aufgebracht.

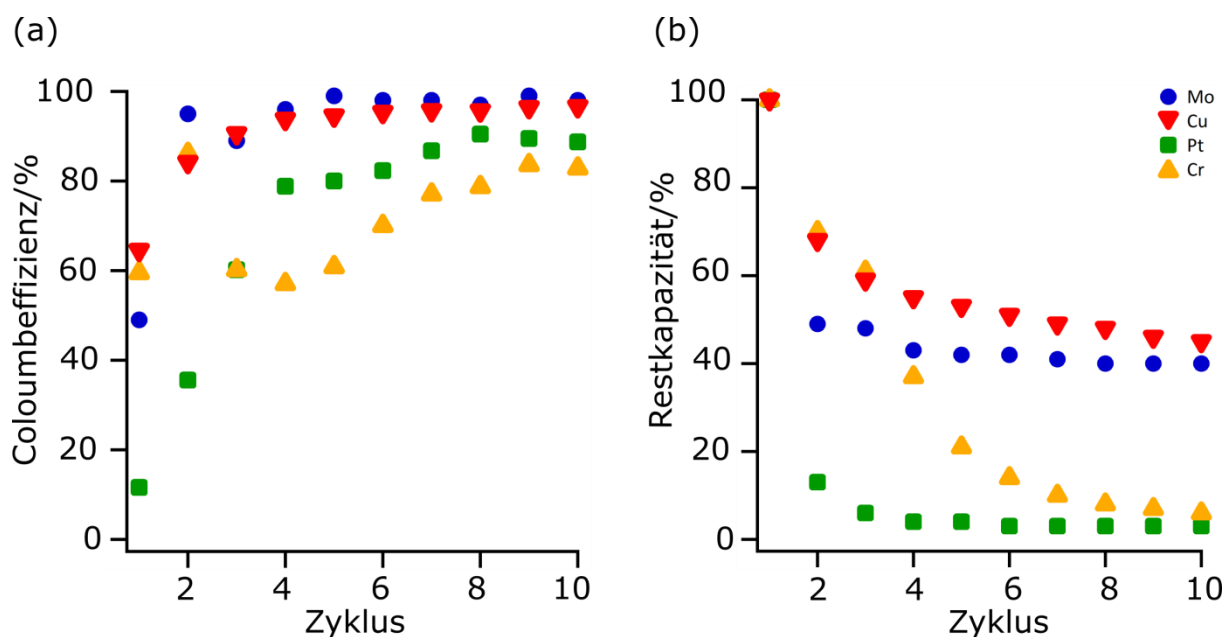


Abbildung 35: Vergleich der Coulombeffizienz (a) und der relativen Restkapazität (b) von NaCoO₂/NASICON/M Modellzellen mit unterschiedlichen metallischen Stromableitern

Abbildung 35 zeigt die Coulombeffizienz und die normierte Restkapazität verschiedener NaCoO₂/NASICON/M Modellzellen. Für alle verwendeten Stromableitermetalle ist ein deutlicher Kapazitätsverlust, einhergehend mit einer niedrigen Coulombeffizienz, in den ersten Zyklen zu erkennen. In den letzten betrachteten Zyklen ist die Coulombeffizienz der Zellen recht gut und die Kapazität weitestgehend konstant.

Scheinbar kam es an den Grenzflächen der verwendeten Stromableiter mit dem Feststoffelektrolyt nicht wie gewünscht zu einer reversiblen Abscheidung von Natrium. Stattdessen wurde Natrium auch in die Stromableiter eingelagert und stand im Entladevorgang nicht mehr für die Reinterkalation in das Kathodenmaterial zur Verfügung. Da in den NaCoO₂/NASICON/M Modellzellen kein Natriumreservoir vorhanden ist, führt der Verlust von mobilem Natrium zum beobachteten Kapazitätsverlust. Da die genutzten Stromableitermetalle lediglich Dünnschichten²⁰ sind, ist die aus der Kathodenschicht (~ 650 nm) verfügbare Menge Natrium scheinbar ausreichend für eine Sättigung des Stromableitermetalls. Sobald das Stromableitermetall genügend Natrium aufgenommen hat, kommt es nicht zum weiteren Alkaliverlust und die Restkapazität ist weitestgehend konstant. Im Fall von Stromableitern aus Platin oder Molybdän setzt diese Sättigung bereits nach etwa vier Zyklen ein, die Zelle mit Chrom hingegen zeigt erst in den letzten Zyklen eine mehr oder weniger konstante Kapazität. Im Fall von einer Kupferschicht als Stromableiter stabilisiert sich die Restkapazität der Modellzelle nicht.

²⁰ Eine genaue Kalibrierung der Schichtdicke des Sputtercoaters erfolgte nicht. Anhand der Sputterparameter kann aber von Schichtdicken zwischen 50 und 200 nm ausgegangen werden.

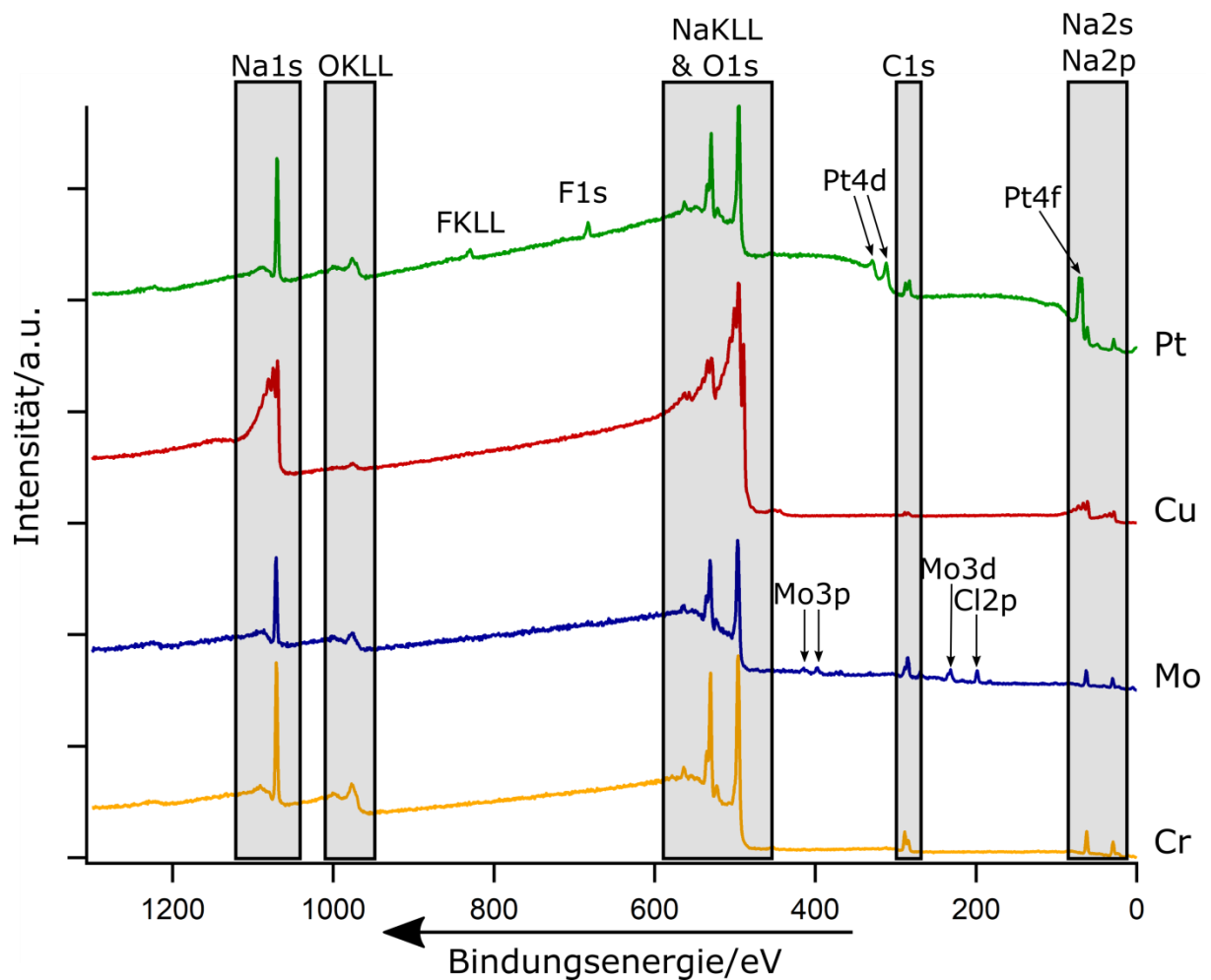


Abbildung 36: XPS Übersichtsspektren der vom Elektrolyten abgewandten Seite verschiedener Stromableiterschichten nach je 10 Zyklen der Modellzelle. Alle Stromableiter zeigen deutlich Natrium an der elektrolytabgewandten Oberfläche, folglich kam es nicht nur zur galvanischen Deposition von Natrium an der NASICON/M Grenzfläche.

In den XPS Übersichtsspektren (siehe Abbildung 36) der elektrolytabgewandten Oberflächen der Stromableiterschichten nach dem Zyklerversuch sieht man deutlich Emissionen durch Natrium. Spektren zu den Modellzellen mit Platin und Molybdänschicht zeigen minimale Halogenanteile. Diese Verunreinigungen sind aufgrund der Nutzung der Glovebox für Experimente mit Flüssigelektrolyten nicht immer vermeidbar, in der hier vorhandenen Intensität beeinträchtigen sie die experimentellen Ergebnisse jedoch vermutlich nicht. Weiterhin sind bei Platin und Molybdän mittels XPS noch Emissionen der Stromableitermetalle detektierbar. Im Fall von Kupfer- und Chromschichten war auch in Detailscans kein Signal des ursprünglichen Metalls zu detektieren. Für die Probe mit Kupferstromableiter kann man weiterhin eine deutlich andere Form der Na1s, Na2s und Na2p Emissionen erkennen. Die hier stark ausgeprägte Plasmonenstruktur zeigt reines Natriummetall an [68]. Das Ergebnis der XPS Analyse stimmt mit dem Verlauf der Restkapazitäten überein und zeigt, dass zwar keines der verwendeten Stromableitermetalle für die reversible Plattierung einer Natriumanode geeignet war, es aber deutliche Unterschiede gibt. Kupfer scheint für natriumbasierte Zellen äußerst ungeeignet zu sein, Chrom etwas besser und Molybdän und Platin wesentlich besser. Eine solche Reihung deckt sich mit den

von Uhrmacher und Lieb beobachteten Zusammenhängen für die Diffusion von Natrium in Metallen [159]: Die wesentlichen Parameter für die Natriumdifffusion sind der Schmelzpunkt und die Gitterstruktur des Wirtsmetalls. In kubisch flächenzentrierten Gittern (Kupfer, Platin) ist Natrium weniger beweglich als in kubisch raumzentrierten (Chrom, Molybdän). Weiterhin erfolgt die Diffusion in Wirtsmetallen mit hohen Schmelzpunkten langsamer²¹.

Tabelle 2: Normierte Substratintensitäten verschiedener Metalle nach 1 min und 20 min Na Deposition aus zwei Dispensern.

	Ta ($T_m=3290$ K)	Au ($T_m=1337$ K)	Cu ($T_m=1358$ K)	Sn ($T_m=505$ K)	Ti ($T_m=1941$ K)	Al ($T_m=933$ K)
Substratintensität nach 1 min	30 %	33 %	75 %	58 %	31 %	80 %
Substratintensität nach 1 + 20 min	14 %	27 %	43 %	55 %	17 %	66 %

Bei der Deposition von reinem Natrium auf verschiedenen Metalloberflächen zeigte sich bei allen Metallen eine deutliche Dämpfung der Substratmission nach 1 min Depositionszeit. Unter Berücksichtigung der progressiven Entwicklung der Depositionsgeschwindigkeit von Alkalimetall-Dispensern (siehe Abschnitt 2.5.3) sollte nach weiteren 20 min Depositionszeit keine Substratmission mehr detektiert werden. Wie in Tabelle 2 ersichtlich, ist jedoch auch nach 1 + 20 min Deposition für alle Materialien eine klare Substratmission detektierbar. Dieses Verhalten zeigt wiederum, dass sich Natrium relativ gut in Metalle einlagert. Eine stärkere Restintensität des Substrats in diesem Experiment bedeutet, dass sich nur eine dünne Natriumschicht abgeschieden hat, also viel Natrium in der Metallprobe eingelagert wurde. Es lässt sich erneut eine Systematik erkennen die sich mit den von Uhrmacher und Lieb genannten Zusammenhängen deckt [159]: Das hochschmelzende Metall Tantal zeigt wenig Substratintensität, also wenig Natriumaufnahme; bei den niedrig schmelzenden Metallen Aluminium und Zinn ist aufgrund der relativ schnellen Natriumaufnahme eine hohe Restintensität detektierbar. Der deutliche Unterschied zwischen Gold- und Kupfersubstrat ist anhand der genannten Systematik allerdings nicht verständlich.

Die Technik des in-situ Plattieren einer Natriumanode eignet sich aufgrund des beschriebenen Natriumverlusts nicht für den Bau von reversibel zyklisierbaren Zellen. Da für die Spannungsmessung allerdings nur eine minimale Menge Natrium an der Grenzfläche erforderlich ist, kann diese Technik genutzt werden, um Kathodenmaterialien elektrochemisch zu deinterkalieren. Während des Ladevorgangs kann davon ausgegangen werden, dass an der Grenzfläche immer „frisch“ abgeschiedenes Natrium vorliegt, was eine verlässliche Spannungsmessung ermöglicht. Beim Entladen der Zelle wird das Natrium jedoch in die entgegengesetzte Richtung bewegt, auf der Anodenseite erfolgt die Spannungsmessung somit mitunter gegen eine undefinierte Legierung aus Plattiermetall und Natrium. Zellen des Aufbaus $\text{NaCoO}_2/\text{NASICON}/\text{M}$ können experimentell leichter realisiert werden und eignen

²¹ Schmelzpunkte: Kupfer 1358 K; Platin 2041 K; Chrom 2755 K; Molybdän 2896 K

sich zumindest als „Einweg-Energiesenken“²². Wenn es experimentell möglich ist, sind Anoden aus metallischem Natrium jedoch vorzuziehen.

4.2 Überspannungen von Modellzellen

Modellzellen mit einem Aufbau $\text{NaCoO}_2/\text{Feststoffelektrolyt}/\text{Na}$ wurden außerhalb des integrierten Systems in der Glovebox zusammengesetzt (siehe Abschnitt 3.5). Die ausführliche elektrochemische Charakterisierung dieser Zellen war nicht Teil dieser Arbeit und wird in einer separaten Dissertation von Philipp Kehne erfolgen.

Alle untersuchten Zellen wiesen einen gewissen instantanen Potentialabfall beim Beenden des Ladens auf. Typische Lade-Entladekurven für Modellzellen mit poliertem Feststoffelektrolyt sind in Abbildung 37 gezeigt. Je nach verwendetem Feststoffelektrolyt war die Überspannung sehr unterschiedlich. NASICON basierte Zellen wiesen Potentialabfälle von $< 10 \text{ mV}$ auf, wohingegen Zellen mit $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat Werte von $40\text{-}600 \text{ mV}$ zeigten²³. Diese Überspannungen werden üblicherweise mit dem inneren Zellwiderstand assoziiert. Die beiden genutzten Feststoffelektrolyte NASICON und $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ weisen allerdings sehr ähnliche Ionenleitfähigkeiten auf²⁴.

Mögliche Ursache für die hohen Überspannungen von Modellzellen sind die in Kapitel 5 untersuchten Grenzflächen zwischen den verwendeten Batteriematerialien. Die in Abschnitt 5.3 näher betrachteten Unterschiede in den Kathoden/Elektrolyt Grenzflächen spiegeln sich hier im Zellverhalten wieder: $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ weist fertigungsbedingt immer einen gewissen Anteil von Calcium auf, welcher im Grenzflächenbereich segregiert (siehe Abschnitt 5.3.1). Bei zahlreichen Abscheidungen von NaCoO_2 Dünnschichten auf $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat traten recht unterschiedliche Konzentrationen der Calciumverunreinigung auf²⁵, was die von Zelle zu Zelle unterschiedlichen Überspannungen erklärt. In jedem Fall konkurriert das Calciumion mit dem Natriumion um Plätze zwischen den CoO_2 Ebenen, so dass die Calciumverunreinigung die Natriumionenmobilität im Grenzflächenbereich stark einschränkt. Dieser hohe Grenzflächenwiderstand zeigt sich in immensen Überspannungen der Zelle, trotz hoher Ionenleitfähigkeit im Volumen des Feststoffelektrolyten. Im Fall von NASICON basierten Zellen sind die Potentialabfälle aufgrund der wesentlich geringeren Grenzflächenreaktionen (siehe Abschnitt 5.3.2) weniger stark ausgeprägt. Diese Korrelation von Grenzflächenreaktionen und Überspannungen von Modellzellen ist ebenfalls im Journal Electrochimica Acta publiziert [160]. Zellen mit handpoliertem oder unpoliertem Feststoffelektrolyt weisen unabhängig von der Art des Elektrolyts wesentlich höhere Potentialabfälle auf, bis hin zum nicht-Funktionieren der Zelle.

²² Diese Zellen können geladen werden jedoch nicht verlässlich entladen werden.

²³ Die Stromdichte betrug in beiden Fällen $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

²⁴ $2 \text{ mS}/\text{cm}$ für $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $3 \text{ mS}/\text{cm}$ für NASICON

²⁵ Üblicherweise $2\text{-}10 \text{ \% Ca}$ (XPS Quantifizierung) an der Dünnschichtkathodenoberfläche

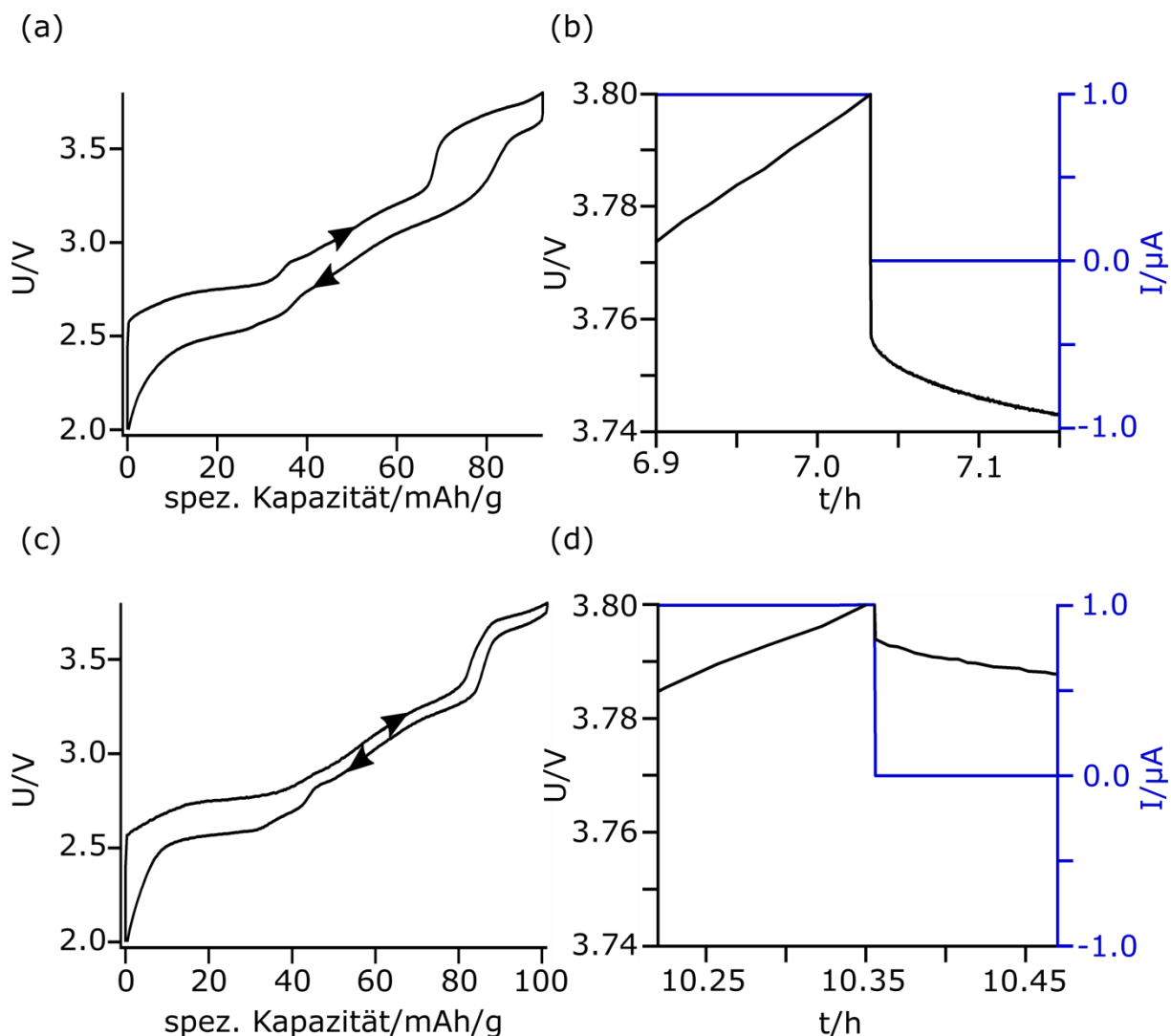


Abbildung 37: Elektrochemie an Modellzellen des Aufbaus NaCoO₂/Feststoffelektrolyt/Na; (a) Lade-Entladekurve einer Zelle mit Na-β''-Al₂O₃ Elektrolyt (b) Detail des Spannungsabfalls; (c) Lade-Entladekurve einer Zelle mit NaSICON Elektrolyt (d) Detail des Spannungsabfalls.

4.3 Zellstabilität

Zur Untersuchung der Stabilität von Feststoffbatterien wurden Modellzellen unter Luftabschluss, aber außerhalb des UHV-Systems zyklisiert. Die elektrochemischen Messungen geben Aufschluss über die grundsätzliche Reversibilität des Lade-Entladeprozesses. Wie erwähnt, war die umfangreiche Charakterisierung von Na_xCoO₂ basierten Feststoffbatterien nicht Ziel dieser Arbeit. Da allerdings in der hier vorliegenden Arbeit das Schichtgitteroxid Na_xCoO₂ während des Ladeprozess betrachtet wird, ist die Reversibilität desselben von zentraler Bedeutung. Zellen mit Na-β''-Al₂O₃ Elektrolyt wurden aufgrund der hohen Spannungsabfälle (siehe Abschnitt 4.3) und der starken Calciumverunreinigung, insbesondere im Grenzflächenbereich (siehe Abschnitt 5.3.1) nicht untersucht.

Modellzellen aus einer mittels PLD abgeschiedenen Na_xCoO₂ Dünnschichtkathode auf NASICON Substrat und einer metallischen Natriumanode wurden in der Glovebox unter Argon zusammengesetzt. Beim langsamen Zyklisieren einer Zelle zeigt sich während des Lade- und Entladevorgangs deutlich der für Na_xCoO₂ Kathoden charakteristische stufenartige

Potentialverlauf (siehe Abbildung 38a). Für Modellzellen mit unpolierten Feststoffelektrolytsubstraten, wurden wesentlich höhere Potentialabfälle während des Zyklirens gemessen. Die Untersuchung der Reversibilität des Redoxprozess ist jedoch auch mit diesen Zellen möglich. Beim langzeitigen elektrochemischen Zyklieren einer Na/NASICON/ Na_xCoO_2 Swagelokzelle konnte die Stabilität und Reversibilität der Modellzelle über 100 Zyklen demonstriert werden (Abbildung 38b). Die Coulombeffizienz der Zelle ist konstant bei etwa 100 %, der Kapazitätsverlust ist beim Zyklieren zwischen 2,0 und 3,8 V gering.

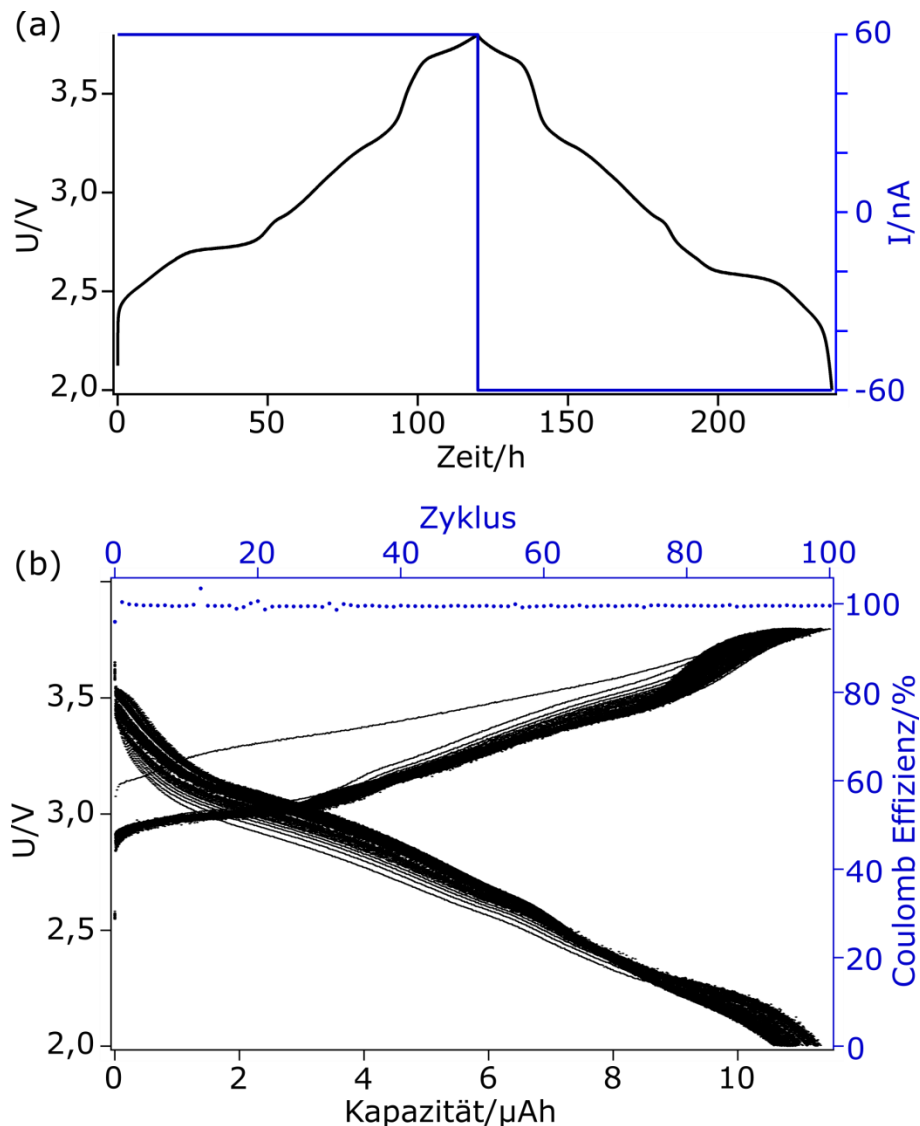


Abbildung 38: (a) Lade-Entladekurve einer $\text{NaCoO}_2/\text{NASICON}/\text{Na}$ Modellzelle mit poliertem Feststoffelektrolyt mit geringem Ladestrom; (b) Entwicklung der Lade-Entladekurven und Coulomb Effizienzen über 100 Zyklen mit konstantem Ladestrom von $4 \mu\text{A}$

Um in Zukunft auch lithiumbasierte Kathodenmaterialien zu untersuchen, wurden innerhalb dieser Arbeit auch entsprechende Feststoffbatterien gebaut. Genutzt wurde dafür ein kommerzieller LATP Feststoffelektrolyt der OHARA Inc. [101]. Nach Sputterdeposition einer LiCoO_2 Dünnschichtkathode wurde die Probe unter Luftabschluss zur Glovebox transferiert. Durch Aufbringen einer metallischen Lithiumanode ergab sich eine Modellzelle. Diese zeigte eine für die Elektrodenpaarung $\text{Li}-\text{LiCoO}_2$ untypische Lade-Entladekurve und

eine geringe Coulombeffizienz (siehe Abbildung 39a). Das in der Elektrochemie zu beobachtende Verhalten ist auf fortschreitende Reaktionen zwischen dem Feststoffelektrolyt und der metallischen Lithiumanode zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.1.2). Diese Zelle wurde nicht bis 4,2 V geladen, da vor der Ladeschlussspannung ein Zeitlimit (20 h) für den Ladeprozess erreicht wurde. Die für eine LiCoO_2 Kathode geringen Spannungen dieser Zelle resultieren aus der Anodenseite. Es wurde nicht gegen metallisches Lithium gemessen, sondern gegen das Reaktionsprodukt des Feststoffelektrolyten mit Lithium, welches ein weniger negatives Potential als metallisches Lithium hat. Durch Sputterdeposition einer dünnen LiPON Schutzschicht (siehe Abschnitt 5.2) konnten diese Reaktionen unterbunden werden. Es ergab sich eine für Li- LiCoO_2 Zellen typische Lade-Entladekurve und die Coulombeffizienz der Zelle betrug ~ 99 % (siehe Abbildung 39b). Der hier gezeigte Ansatz einer schichtartigen Li/LiPON/LATP/ LiCoO_2 Modellzelle bietet die grundsätzliche Möglichkeit, lithiumbasierte Modellzellen vollständig im UHV System zu bauen, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgte.

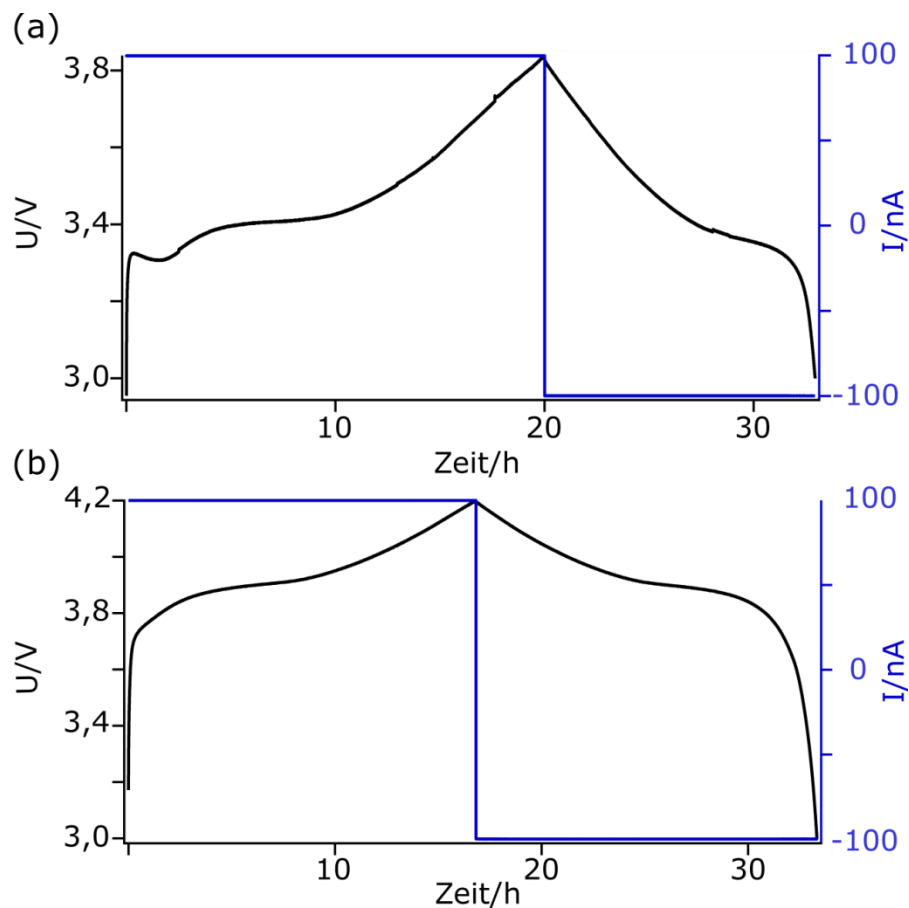


Abbildung 39: Lade-Entladekurve zweier Modellzellen mit LiCoO_2 Dünnschichtkathode und metallischer Lithiumanode. Als Feststoffelektrolyt wurde einmal eine handelsübliche Feststoffelektrolytmembran der Firma OHARA genutzt (a) und einmal eine identische Membran mit einer dünnen LiPON Schutzschicht (b). Degradationsreaktionen (in a), welche durch eine Schutzschicht unterbunden werden können (in b), überlagern mitunter das Zyklieverhalten der genutzten Elektrodenpaarung.

4.4 UHV Feststoffbatterien

Für das Batteriesystem $\text{NaCoO}_2/\text{NASICON}/\text{Na}$ zeigten die Vorversuche mit Swagelokzellen eine gute Langzeitstabilität (siehe Abschnitt 4.3). Zur Untersuchung des Kathodenmaterials mittels PES während des Zyklrierens einer Batterie wurde ein Herstellungsverfahren entwickelt, welches ausschließlich im UHV System stattfindet, um Oberflächenkontaminationen durch Adsorbate zu unterbinden. Dieses Verfahren ist in einem Artikel in der Zeitschrift Review of Scientific Instruments veröffentlicht [161].

4.4.1 Assemblieren

Das vollständige Assemblieren einer Feststoffbatterie unter UHV Konditionen fand im integrierten System DAISY-BAT statt. Ein Feststoffelektrolytsubstrat wurde, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, vorbereitet und anschließend in einem speziellen Omikronplättchen eingespannt (siehe Abbildung 40).

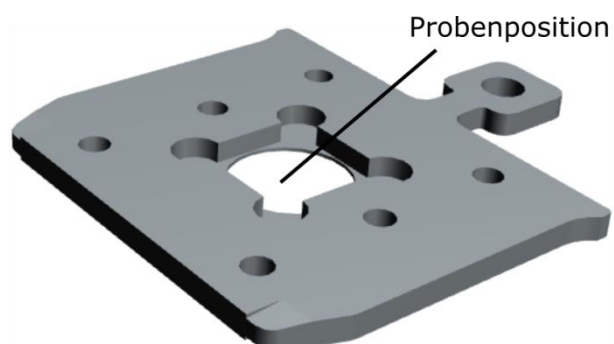


Abbildung 40: Omikronplättchen mit Aussparung für ein Feststoffelektrolytsubstrat. Das Substrat wird in der markierten Probenposition eingesetzt und mittels einer dünnen Metallblende (hier nicht dargestellt) gehalten.

Die Oberseite des Omikronplättchens wurde im DAISY-BAT per PLD vollständig mit dem Kathodenmaterial NaCoO_2 beschichtet. Das beschichtete Omikronplättchen konnte mit der beschichteten Seite nach unten in einen PHI Probenträgeradapter eingeführt werden. Die nun freiliegende Unterseite des Feststoffelektrolytsubstrats wurde wahlweise mit einem Stromableiter aus Platin oder eine Anode aus metallischem Natrium beschichtet. Platinstromableiter wurden mittels RF-Magnetron Sputtern in der Anodenkammer aufgebracht, Natriumanoden wurden aus einem Tiegel in der Dispenserkammer aufgedampft. In beiden Fällen wurde eine Maske genutzt um zu verhindern, dass die Stromableiter- oder Anodenschicht über den Substratrand einen Kurzschluss verursacht.

4.4.2 Zyklieren

Die fertiggestellte Feststoffbatterie wurde ins Loadlock transferiert, dort mittels eines Omikron Transferstabs gedreht und mit der Kathodenseite nach oben in einen speziellen Zyklrierprobenhalter eingesetzt werden (siehe Abbildung 41b). Der Zyklrierprobenhalter kontaktiert die Ober- und Unterseite der Batterie mittels Metallfedern, welche mit dem inneren und äußeren des Probenhalters verbunden sind. Der innere und äußere Teil dieses Probenhalters sind mittels keramischer Buchsen voneinander isoliert (siehe Abbildung 41a).

Nach einem Transfer in die XPS Kammer konnte der Probenhalter mit einem Gamry Reference 600 Potentiostaten verbunden werden, so dass das Zyklieren der Batterie innerhalb der XPS Kammer möglich war. Die Oberseite der Probe (Kathode) wurde während der Messungen mit dem Spektrometer verbunden, so dass es nicht zu einer Bindungsenergieverschiebung durch Aufladungseffekte kam.

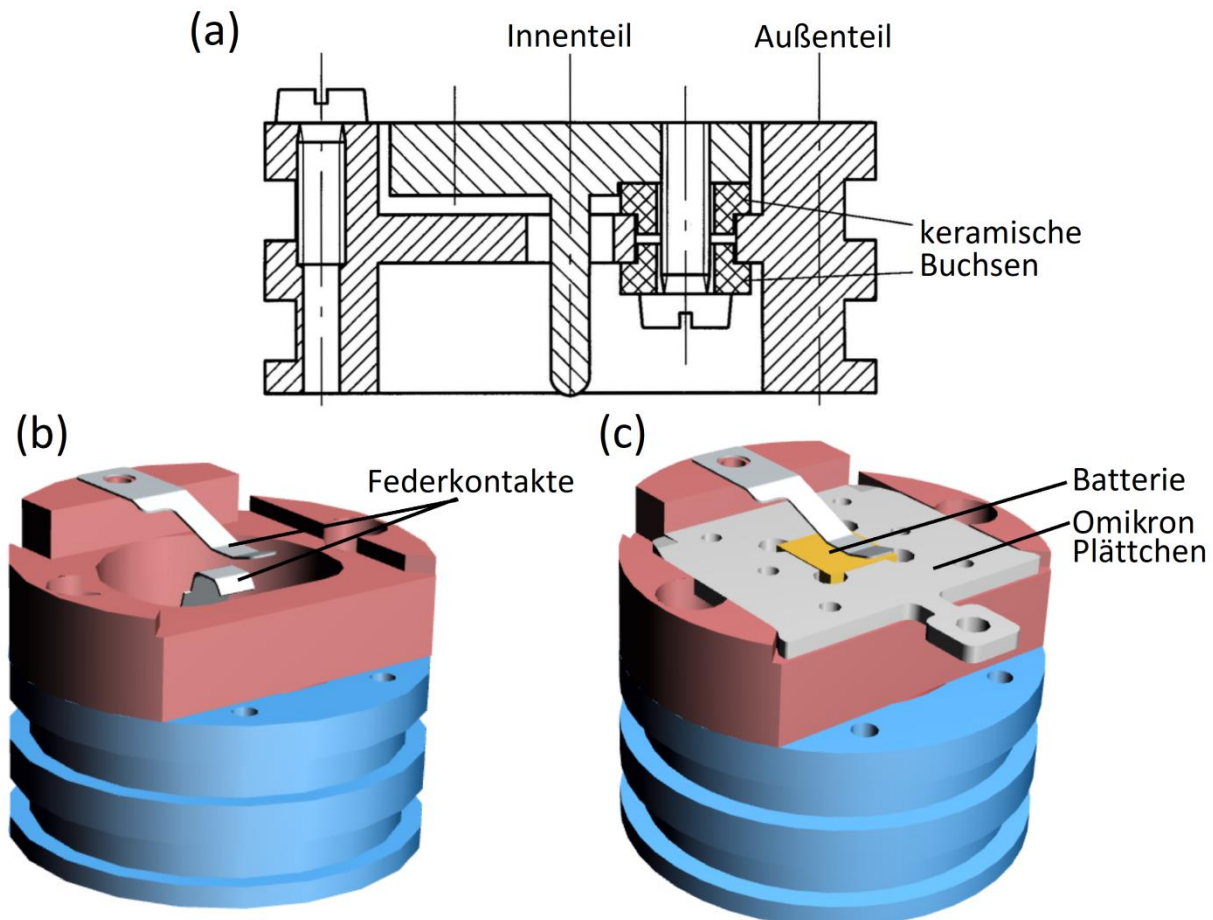


Abbildung 41: (a) Querschnitt eines PHI Probenhalter (in Abbildung 41 b&c blau dargestellt) mit keramischer Isolation des Innen- und Außenteils; (b) Zyklierprobenhalter; (c) Zyklierprobenhalter mit Batterie in Omikronplättchen

4.4.3 Oberflächenkontaminationen

Werden Feststoffbatterien, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben im UHV hergestellt und anschließend getestet, zeigen sich, abhängig vom genauen Schichtaufbau, verschiedene Effekte, welche bei der Datenauswertung berücksichtigt werden müssen.

Wird ein Stromableiter aus Platin auf die Anodenseite der Batterie gesputtert, kommt es auch auf der im Sputterprozess vom Target abgewandten Seite (der Kathodenoberfläche) zu einer gewissen Platinabscheidung. Da die Sputterdeposition ein plasmabasierter Prozess ist, ist dieser Vorgang nicht vollständig zu verhindern. Der Platinanteil auf der Kathodenoberfläche kann jedoch reduziert werden indem ein geringer Targetabstand genutzt wird. Durch Verwenden eines Probenträgers, der die Unterseite der Probe (während des Sputterprozess) möglichst gut abdeckt, kann die Platindeposition auf der Kathodenseite weiter verringert werden. Eine Sputterdeposition von Platin Stromableiterschichten ohne gleichzeitige

Platindeposition auf der NaCoO_2 Schicht war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Aufgrund des Beitrags von Platin zur XPS Signatur des untersuchten Kathodenmaterials im Valenzbandbereich, ist schon die Deposition geringer Platinmengen auf der Kathode unerwünscht. Wie bereits in Abschnitt 4.1 dargelegt, sind Stromableiterschichten aus Platin elektrochemisch nicht optimal. Experimentell ist die Deposition von Platin jedoch sehr vorteilhaft, weshalb teilweise darauf zurückgegriffen wurde.

Wird beim Bau einer Feststoffzelle im UHV System auf der Anodenseite eine dünne Natriumschicht aufgedampft (wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben), zeigt die gebaute Zelle schon vor dem Laden ein verlässliches Potential. Bei Zellen, die im DAISY-MOVE zur SoLiAS transferiert wurden, zeigte sich, dass das Potential sowohl geladener als auch ungeladener Zellen mit Natriumanode über viele Tage hinweg konstant ist. Experimentell ist das Aufdampfen von Natrium hingegen mit einem hohen Zeitaufwand verbunden und nicht sehr verlässlich.

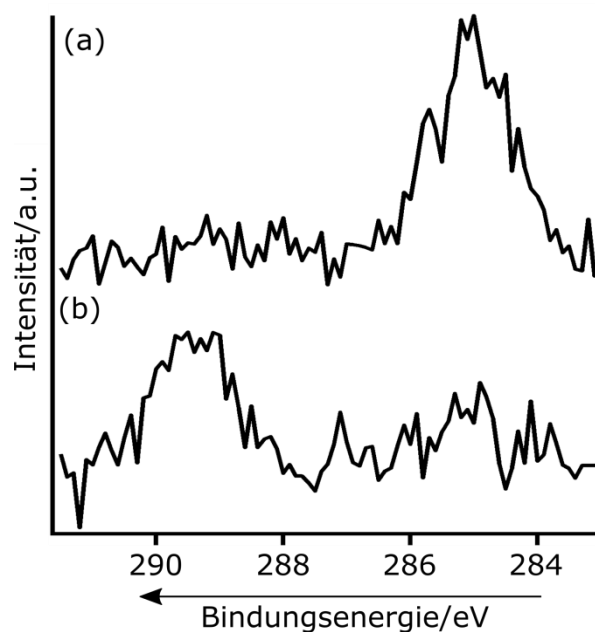


Abbildung 42: C1s Detailspektren von Kathodenoberflächen verschiedener in UHV System gebauter Batterien: (a) Zelle mit Platin Rückkontakt, resultierend in adsorbierten Kohlenwasserstoffen; (b) Zelle mit Natriumanode, resultierend in Karbonatbildung

Jede im UHV System gebaute Zelle muss zum Zyklieren in der XPS einmal unter Vakuumbedingungen gedreht werden. Dieser Drehvorgang geschah in der Schleusenkammer des DAISY-BAT, welche verglichen mit anderen UHV Kammern einen hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Restgas aufweist. Beim Drehvorgang kommt es somit zu einer gewissen Kohlenstoffverunreinigung auf der zu untersuchenden Probenoberfläche. In der anschließenden XPS Untersuchung kann man abhängig von der NaCoO_2 Oberfläche verschiedene Kohlenstoffspezies unterscheiden: Wenn die NaCoO_2 Oberfläche durch einen minimalen Platinanteil bedeckt ist, kommt es zu einer Adsorption von Kohlenwasserstoffen. Im C1s Spektrum ist eine typische Emission von „*adventitious carbon*“ bei etwa 285 eV auszumachen (siehe Abbildung 42a), wie sie vielfach zur Bindungsenergiekalibrierung genutzt wird [140]. Bei platinfreien NaCoO_2 Oberflächen kommt es hingegen zu einer

reaktiven Bildung von Karbonatspezies, welche sich in der XPS bei etwa 289-290 eV zeigen (siehe Abbildung 42b). Aufgrund der relativ schwachen Bindung von Natrium im NaCoO_2 ist davon auszugehen, dass sich geringe Mengen Na_2CO_3 auf der Oberfläche bilden. Bedingt durch den geringen Gesamtanteil von Kohlenstoff auf der Oberfläche ist der Einfluss dieser Komponente auf die spektrale Signatur des untersuchten Kathodenmaterials jedoch recht gering. Ein Vergleich der Na1s und Na2p Intensität zeigt dennoch²⁶, dass die unmittelbare Probenoberfläche alkalireicher ist als das Volumenmaterial. Dieses Verhalten ist ebenfalls durch die minimale Na_2CO_3 Kontamination zu erklären.

In jedem Fall sind die Oberflächenkontaminationen durch kohlenstoffhaltige Adsorbatschichten beim hier gezeigten UHV basierten Herstellungsverfahren ausgesprochen gering im Vergleich zu nicht UHV basierten Prozessrouten. Durch Ausheizen der Schleusenkammer des DAISY-BAT unmittelbar vor der Batteriepräparation konnten oberflächliche Kohlenstoffgehalte nahe der XPS Nachweisgrenze erreicht werden.

²⁶ Die Bindungsenergie von Na1s ist ca. 1000 eV höher als von Na2p, was zu einer wesentlich höheren Oberflächensensitivität führt.

5 Reaktivität an Grenzflächen

Zur Untersuchung der in Kapitel 4 dargestellten Modellzellen wurden wie in Abschnitt 2.6.3 beschrieben Modellexperimente zum Verständnis der Grenzflächenprozesse angestellt. Zusätzlich zu XPS Grenzflächenversuchen wurden für den Elektrolytverbund OHARA/LiPON²⁷ Impedanzmessungen durchgeführt, was Rückschlüsse auf den Grenzflächenwiderstand innerhalb des Kompositelektrolyts erlaubt.

5.1 Anodenseitige Grenzflächen

Bei der Verwendung von reinen Alkalimetallen als Anodenmaterial kommt es oftmals zu teilweise erheblichen Reaktionen des Elektrolytmaterials mit dem Alkalimetall [86, 119]. Für den Feststoffelektrolyt Na- β'' -Al₂O₃ ist aus der Literatur bekannt, dass er in direktem Kontakt mit metallischem Natrium nutzbar ist, weiterhin gibt es eine detaillierte XPS Grenzflächenuntersuchung [87]. Im Fall von Feststoffelektrolyten mit NASICON Struktur sind solch detaillierte Untersuchungen nicht publiziert, weshalb an dieser Stelle die Grenzflächen zwischen den genutzten NASICON Materialien und den entsprechenden Alkalimetallen gezeigt werden. Diese Grenzfläche ist Teil einer Publikation zu modellartigen Feststoffbatterien mit NASICON Substrat [162].

5.1.1 NASICON/Na

Die anodenseitige Grenzfläche der geplanten Feststoffbatterie wurde mittels eines Modellversuchs untersucht, bei dem Natrium auf ein sauberes Feststoffelektrolytsubstrat aufgebracht wurde. Durch eine Wärmebehandlung bei 550 °C konnte eine weitestgehend kohlenstofffreie (ca. 1 % Kohlenstoff im Untersuchungsbereich) Substratoberfläche erreicht werden. Die mittels XPS bestimmte Stöchiometrie entsprach den Ergebnissen anderer Analyseverfahren an diesem Material [103]. Natrium wurde mittels zweier parallel betriebener Alkalimetall-Dispenser aufgebracht (siehe Abschnitt 2.5.3 & 3.4.3) wodurch der Natriumgehalt im Untersuchungsbereich anstieg. Eine Auswahl der XPS Detailspektren des Grenzflächenexperiments ist in Abbildung 43 dargestellt. Zirkonium und Phosphor wurden hier stellvertretend für die NASICON Struktur gewählt, die Emissionen von Scandium und Silizium verhalten sich identisch, haben jedoch eine geringere Intensität.

²⁷ Bei Messungen die sowohl für LATP als auch für LATGP Feststoffelektrolyte der Firma OHARA Inc. durchgeführt wurden, wird das Substrat lediglich als „OHARA“ gekennzeichnet.

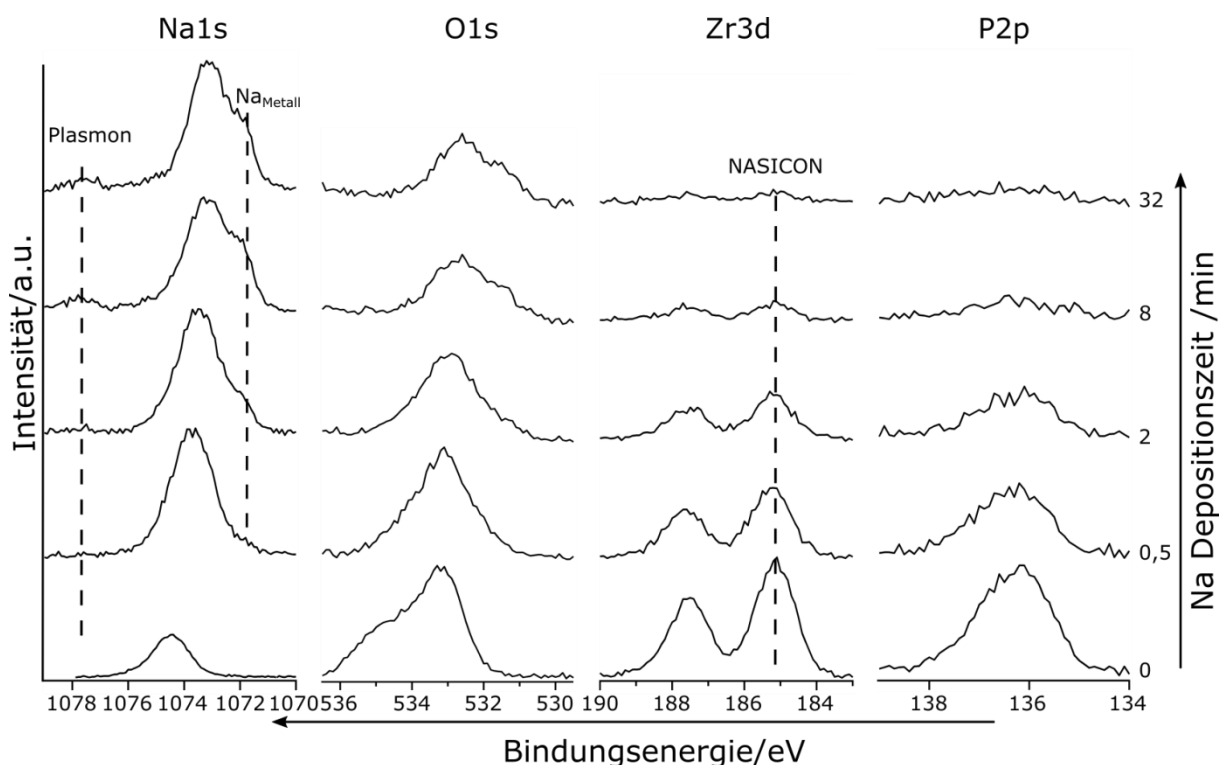


Abbildung 43: XPS Detailspektren der schrittweisen Deposition von Natrium auf NASICON. Aufgrund der geringen elektronischen Leitfähigkeit des Substrats sind die Bindungsenergien um ca. 2,6 eV zu höheren Werten verschoben.

Die gitterstrukturbildenden Substratelemente Zirkonium und Phosphor zeigen jeweils eine Spin-Bahn Aufspaltung der Emissionen von 2,4 bzw. 0,9 eV, was Literaturdaten entspricht [68]. Sowohl das im Substrat vorhandene Natrium als auch die gitterstrukturbildenden Elemente zeigen eine Verschiebung der Bindungsenergien um ca. 2,6 eV zu höheren Werten durch Aufladungseffekte, diese waren während des Experiments konstant. Innerhalb des Grenzflächenexperiments kam es zu keiner Änderung der Emissionsform oder Bindungsenergie für Zirkonium und Phosphor. Durch das Aufbringen von Natrium auf die Probenoberfläche kommt es zu einer deutlichen Dämpfung der Substratmissionen.

In der Na1s Emission kann man eine deutliche Intensitätszunahme sowie eine Änderung der Emissionsform sehen. Die Hauptemission wird stärker, was als Auffüllen einer leicht natriumdefizitären Feststoffelektrolytoberfläche mit zusätzlichem Natrium interpretiert werden kann. Da Natrium im Feststoffelektrolyt ionisch eingelagert wird, müsste beim Kontakt mit metallischem Natrium(dampf) eine Komponente des Feststoffelektrolyts reduziert werden. Da mittels XPS keine Verschiebung der Bindungsenergien oder Entwicklung neuer Komponenten in den Substratmissionen detektiert wurde, ist eine Reduktion des NASICON unwahrscheinlich. Alternativ kann sich durch das aufgebrachte Natrium in den ersten Depositionsschritten auch eine natriumhaltige Verbindung gebildet haben. Übliche Reaktionsprodukte von Natrium sind Karbonate und Oxide. Das Auftreten von Natriumkarbonat ist hier aufgrund der nicht vorhandenen Kohlenstoffemission nicht möglich. Natriumoxide (Na_2O , Na_2O_2 , Na_2O) können aufgrund der komplexen Sauerstoffemission jedoch nicht ausgeschlossen werden. Denkbar ist weiterhin, dass die

höhere Na1s Intensität im ersten Schritt durch Segregationseffekte der mobilen Natriumionen innerhalb des Feststoffelektrolyten verursacht wurde. Da keine Triebkraft für diesen Migrationsprozess ersichtlich ist, erscheint dies jedoch ebenfalls unwahrscheinlich. Für längere Depositionszeiten bilden sich zwei klar ersichtliche neue Emissionen aus: Bei ~ 1072 eV zeigt sich metallisches Natrium, bei ~ 1078 eV die erste Plasmonenkomponente von Natrium [68]. Da im Experiment eine Natriumschicht auf den gesamten Probenträger aufgebracht wurde, sind die Emissionen des metallischen Natriums nicht durch Aufladungseffekte zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Im Bereich von 530-536 eV überlagern sich die Kernniveaumissionen verschiedener Sauerstoffkomponenten aus dem NASICON Substrat. Die Bindungsenergie von Sauerstoff in Phosphat- und Silikatpolyanionen in Nachbarschaft unterschiedlicher Kationen ist dabei nur minimal unterschiedlich, so dass keine klare Zuordnung der Komponenten möglich ist. Zusätzlich tritt in diesem Bereich die $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Augeremission auf, welche eine Interpretation der Spektren weiter erschwert. Während des Experiments ist eine Änderung der Emission zu beobachten, welche qualitativ einem Übergang von O1s dominierter Emission zum Beginn des Experiments zu $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ dominierter Emission am Ende des Experiments zuzuordnen ist.

Die Elemente, welche die Gitterstruktur des NASICON bilden, zeigen im Kontakt zu metallischem Natrium keine Änderungen der Bindungsenergie, es ist somit von Stabilität des NASICONs im Kontakt zu Natrium auszugehen. Eine dünne Reaktionsschicht von Natriumoxiden kann anhand der Spektren nicht ausgeschlossen werden. Es bildet sich allerdings schon bei geringen, deutlich XPS transparenten Schichtdicken metallisches Natrium als Deckschicht aus. Dieses Verhalten demonstriert, dass eine eventuell vorhandene Reaktionsschicht aus Natriumoxiden sich nicht weiter ausbreitet. Anhand dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Grenzfläche NASICON/Na als anodenseitige Grenzfläche in Feststoffbatterien nutzbar ist.

5.1.2 LATGP/Li

Wie bereits erwähnt und in der Literatur berichtet (siehe Abschnitt 2.3.2), sind NASICON Materialien instabil gegenüber metallischem Lithium [86, 98, 105]. Für das LATGP²⁸ Material von Ohara Inc. wurden die Grenzflächenreaktionen mittels eines XPS Grenzflächenversuchs untersucht. Die nun folgende kurze Abhandlung der Grenzfläche LATGP/Li ist eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der Masterarbeit von T. Ferber [163]. Aufgrund der in Abschnitt 4.3 beobachteten unbefriedigenden elektrochemischen Eigenschaften einer Modellzelle mit Lithiumanode in direktem Kontakt zum Feststoffelektrolytsubstrat ist dieses Modellexperiment jedoch auch in dieser Arbeit von Interesse.

²⁸ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ Glaskeramik mit einer Zusammensetzung von etwa $\text{Li}_5\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)_{10}(\text{PO}_4)$

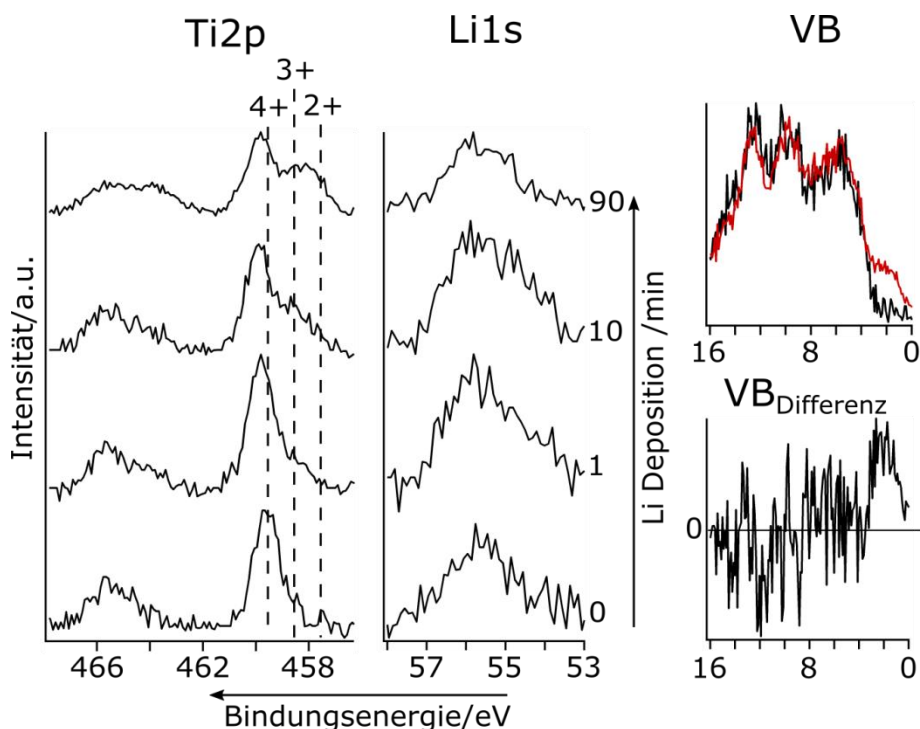


Abbildung 44: XPS Detailspektren der schrittweisen Deposition von Lithium auf LATGP. Das Ti2p Spektrum zeigt nach Lithiumdeposition deutlich Emissionen bei niedrigeren Bindungsenergien durch Reduktion des Substrats. Trotz Deposition von Lithium ist im Li1s Spektrum keine kontinuierliche Zunahme von Intensität zu erkennen. Nahe der Fermienergie sind im Valenzband Defektzustände zu detektieren, welche zu einer unerwünschten elektronischen Leitfähigkeit führen.

Während des Grenzflächenexperiments LATGP/Lithium kommt es im ersten Schritt der Grenzfläche zu einer Verschiebung der Bindungsenergien zu etwa 0,2 eV höheren Werten. Da es sich um eine nicht im Vakuumsystem hergestellte Probe handelte, lag an der Probenoberfläche eine kohlenstoffhaltige Kontamination vor. Bei elektrisch nicht leitfähigen Proben wie diesem Feststoffelektrolyt ist es üblich, solche Kohlenstoffkontaminationen als Bindungsenergiereferenz zu nutzen [140]. Nach diesem Verfahren wurde auch hier die C1s Bindungsenergie auf 284,6 eV festgesetzt. Da metallisches Lithium mit nahezu allen Materialien reagiert, ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch die hier als Bindungsenergiereferenz genutzte Kohlenstoffkontamination mit Lithium reagiert. Ein solches Verhalten kann zu einer Änderung der C1s Bindungsenergie geführt haben, welche indirekt alle anderen Bindungsenergien verschoben hat. Während des gesamten Experiments ist jedoch keine Änderung der C1s Emissionsform festzustellen, so dass eine Reaktion des Kohlenstoffs anhand der Experimentaldaten nicht klar ersichtlich ist.

In den Ti2p Spektren für LATGP (Abbildung 44) ist eine deutliche Spin-Bahn Aufspaltung zu erkennen. Die Deposition von Lithium auf LATGP Feststoffelektrolytmaterial führt zu einer deutlich sichtbaren Reduktion des strukturbildenden Ti^{4+} Kations. Sowohl die $2p_{3/2}$ als auch die $2p_{1/2}$ Linie weisen mit fortschreitender Lithium Deposition ein Wachstum von neuen Komponenten bei niedrigeren Bindungsenergien auf. Für die intensivere $2p_{3/2}$ Linie sind diese in Abbildung 44 indiziert. Eine XPS Untersuchung von Hartmann et al. zu LATGP im Kontakt mit metallischem Lithium zeigt ebenfalls eine Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} [105]. Die

von Hartmann et al. detektierten Bindungsenergieunterschieden im Ti2p Spektrum sind jedoch geringer als die hier vorliegenden, weshalb hier von der Präsenz von Ti^{3+} und Ti^{2+} auszugehen ist. Das unterschiedliche Verhalten von LATGP im Kontakt zu Lithium hat vermutlich kinetische Ursachen, welche durch die unterschiedlichen experimentellen Techniken verursacht werden. Vermutlich ist die hier beobachtete Reduktion zu Ti^{2+} thermodynamisch ungünstiger als eine ausgedehntere Reduktionszone zu Ti^{3+} . Das Auftreten von Ti^{2+} wird durch eine lokal hohe Lithiumkonzentration während des Experiments verursacht. Diese deutet auf ein schnelleres Depositionsverfahren hin.

Im Li1s Spektrum ist relativ wenig Intensitätszunahme zu detektieren (siehe Abbildung 44). Nach einer Minute Depositionszeit ist mittels XPS mehr Lithium als im Ausgangszustand zu detektieren. Eine zusätzliche Komponente ist bei einer Bindungsenergie von etwa 55 eV zu erkennen, aufgrund des schwachen Signals ist dies allerdings unsicher. Nach 10 Minuten Depositionszeit ist trotz der deutlich längeren Depositionszeit und des progressiven Depositionsverhaltens der Alkalimetall-Dispenser (siehe Abschnitt 2.5.3) nahezu keine Intensitätszunahme zu beobachten. Ein weiteres Anwachsen des Anteils der Komponente bei ~ 55 eV ist denkbar. Für den finalen Schritt von 90 min Depositionszeit ist eine Li1s Emission zu erkennen, welche dem Ausgangszustand ähnlich sieht. Verglichen mit dem 10 min Schritt ist die Intensität hier schwächer. Die geringe Zunahme des Li1s Signals zeigt eine Einlagerung des Lithiums in den Feststoffelektrolyt, wie sie anhand der Reduktion des Titans zu erwarten ist. Die während des Grenzflächenexperiments detektierte Lithiumkomponente bei 55 eV ist möglicherweise noch nicht eingelagertes Li, welches sich an der Oberfläche „staut“ und im 90 min Schritt in das Volumen des Substrats eingelagert wurde.

Das Valenzbandspektrum zeigt nach 90 min Lithium Deposition deutlich Zustände innerhalb der Bandlücke. Diese neuen Zustände werden üblicherweise durch die Präsenz von Ti^{3+} erzeugt [164-166], welches hier auch im Ti2p Spektrum deutlich zu beobachten ist. Die Präsenz dieser Zustände lässt auf eine höhere elektronische Leitfähigkeit des degradierten LATGP Materials schließen, eine Eigenschaft, die bei Batterieelektrolyten in höchstem Maße unerwünscht ist.

Da das LATGP Material eine hohe Leitfähigkeit für Lithiumionen aufweist und durch die Degradation eine elektronische Leitfähigkeit entsteht, kommt es an dieser Grenzfläche nicht zu einer Passivierung. Abgeschiedenes metallisches Lithium kann, separiert als Lithiumion und Elektron, durch die Reaktionsschicht bis zum Grundmaterial gelangen. Dieses Verhalten zeigt sich darin, dass im Li1s Spektrum keine kontinuierliche Intensitätszunahme detektierbar ist. Eine Batterieanwendung von NASICON Feststoffelektrolyten in Kontakt zu metallischem Lithium ist somit nicht möglich.

5.2 Schutzschichten

Wie im letzten Abschnitt dargelegt, können lithiumionenleitende Feststoffelektrolyte mit NASICON Struktur nicht im direkten Kontakt mit Anoden aus metallischem Lithium eingesetzt werden. Um diesen direkten Kontakt zu vermeiden und eine Batterieanwendung zu

ermöglichen, wurden im Rahmen der Masterarbeiten von T. Ferber [163] und M. Frericks [167] verschiedene zirkonbasierte Schutzschichten untersucht. Bessere Eigenschaften zeigte ein Schichtverbund der NASICON Feststoffelektrolyte mit einer LiPON Dünnschicht.

5.2.1 OHARA/LiPON

Bei der Verwendung von LiPON als Schutzschicht ist zunächst zu berücksichtigen, dass LiPON selbst nicht stabil gegenüber metallischem Lithium ist. Wie Schwöbel et al. zeigten, führt die thermodynamische Instabilität im Kontakt zu Lithium zu Reaktionsphasen. Aufgrund der Selbstpassivierung ist LiPON jedoch in Kontakt zu Lithium einsetzbar [117]. West et al. haben einen identischen Verbundelektrolyt bereits makroskopisch untersucht und berichten von vielversprechenden Eigenschaften [107]. An dieser Stelle soll eine kombinierte XPS und Impedanz Grenzflächenuntersuchung vorgestellt werden, diese ist bereits im Journal of Power Sources veröffentlicht [168].

5.2.1.1 XPS

Sowohl für LATGP als auch für LATP Substrate (siehe Abschnitt 3.3) wurde mittels schrittweiser Deposition von XPS transparenten LiPON Dünnschichten das Grenzflächenverhalten untersucht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden an dieser Stelle lediglich die Spektren der LATP/LiPON Grenzfläche (Abbildung 45) diskutiert. Relevante Unterschiede zum LATGP Material werden gesondert erwähnt.

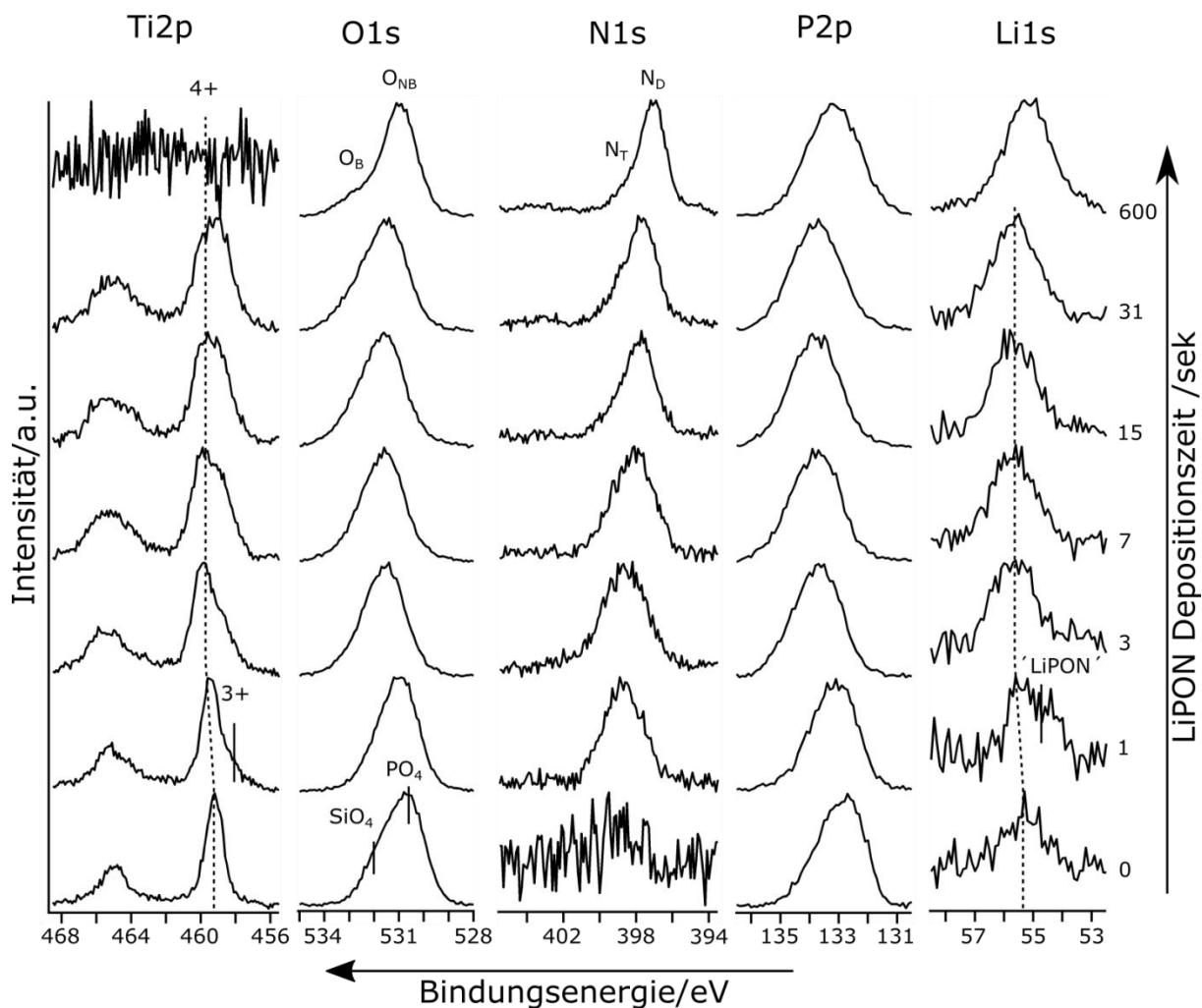


Abbildung 45: XPS Detailspektren der schrittweisen Deposition von LiPON auf LATP, die Intensitäten aller Spektren wurden auf 1 normiert. Gestrichelte Linien deuten den Bindungsenergieverlauf der Substratmission an, dieser schiebt im ersten Schritt deutlich zu höheren Bindungsenergien. Die LiPON Strukturelemente (siehe Abschnitt 2.3.3) des nicht-/bindenden (brückenbildenden) Sauerstoff sind mit O_{NB} & O_B gekennzeichnet; N_D & N_T bezeichnen zweifach und dreifach koordinierten Stickstoff in der LiPON Struktur.

In der Grenzfläche LATP/LiPON kommt es in den ersten Schritten der Deposition zu einer Verschiebung der Bindungsenergien, diese tritt in der LATGP/LiPON Grenzfläche nicht auf. In beiden Experimenten wurde ein elektronisch nicht leitfähiges Substrat genutzt, so dass ein Neutralisator notwendig war und dessen Überkompensation kalibriert werden musste. Da die Überkompensation des Neutralisators von der Restleitfähigkeit abhängig ist (siehe Abschnitt 2.6.1), wurde mit beiden Substraten eine Referenzmessung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde auf eine andere LATP bzw. LATGP Probe eine dünne, punktförmige Goldschicht gesputtert und die Bindungsenergie Differenz von Au4f-Ti2p ermittelt. Dieses Verfahren ermöglichte es, die Ti2p Bindungsenergie der Ausgangskomponente im Grenzflächenexperiment zu kalibrieren.

An allen Substratmissionen kann in den ersten Schritten des Grenzflächenexperiments eine Bindungsenergieverschiebung um etwa 0,7 eV zu höheren Werten beobachtet werden. Ein solches Verhalten tritt an Grenzflächen für eine Bandverbiegung nach unten auf. Ungewöhnlich ist hier, dass die Detailspektren des LiPON vom letzten Schritt des

Grenzflächenexperimenten hin zum Volumenmaterial (600 s Depositionszeit) wieder zu geringeren Bindungsenergien schieben. Denkbar ist, dass es im gezeigten Grenzflächenbereich zu einer Bandverbiegung kam, diese bei einer LiPON Deckschicht jedoch von einer geänderten Überkompensation des Neutralisators überlagert wurde.

In den Ti2p Spektren zeigt sich zum Beginn des Experiments eine klar von Ti^{4+} dominierte Emission, wie sie in NASICON Feststoffelektrolyten zu erwarten ist [169]. Schon für sehr kurze Depositionszeiten kann man im Ti2p Spektrum eine neue Komponente beobachten, welche Ti^{3+} zugeordnet werden kann [105, 169]. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Reaktion von NASICON Feststoffelektrolyten in Kontakt zu metallischem Li. In diesem Experiment wurde allerdings kein metallisches Lithium aufgebracht, sondern das weniger reaktive Material LiPON abgeschieden. Aufgrund der Natur von Sputterdepositionen wird ein Material nicht als stöchiometrische Verbindung, sondern als Menge von einzelnen Atomen abgeschieden (siehe Abschnitt 2.5.1). In den ersten Schritten der Grenzfläche kommt es deshalb zur Degradation der NASICON Materialien durch Lithiumatome, da noch keine LiPON Schutzschicht vorliegt. In der Entfaltung des Spektrums in Einzelkomponenten (Abbildung 46) fällt auf, dass nicht nur Ti^{3+} und Ti^{4+} Komponenten vorliegen, sondern dazwischen eine zusätzliche Komponente auftritt. Anhand der Bindungsenergie kann diese Komponente einer Reaktionsphase von Lithiumtitanat, beispielsweise Li_2TiO_3 zugeordnet werden [170].

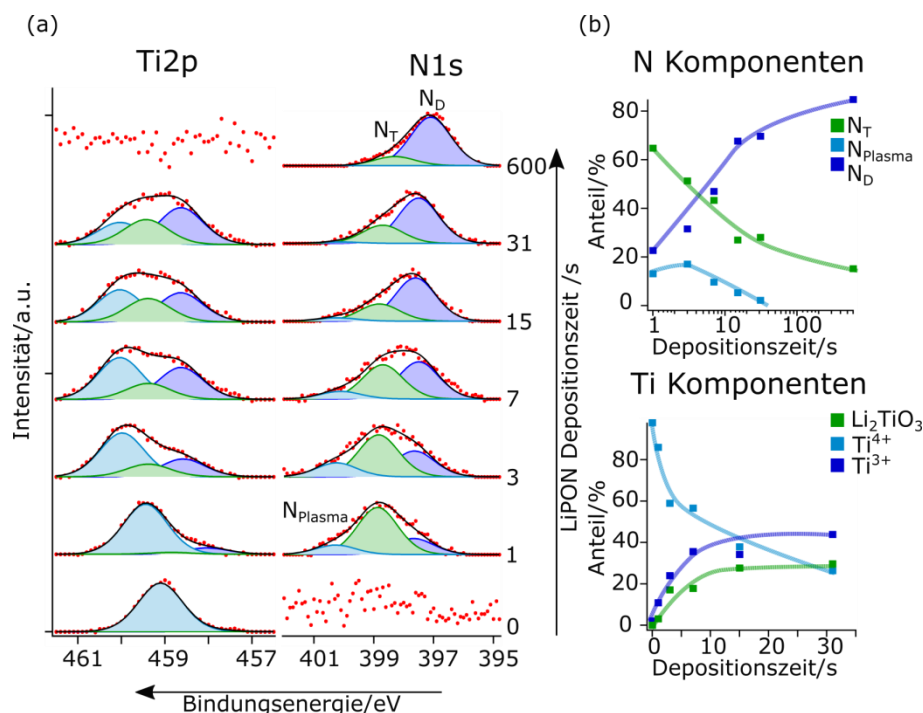


Abbildung 46: (a) Entfaltung der normierten Ti2p und N1s Emissionen innerhalb der LATP/LiPON Grenzfläche; für 0 bzw. 600 s Depositionszeit ist keine N1s bzw. Ti2p Emission detektierbar. (b) relativer Anteil der unterschiedlichen Stickstoff und Titan Komponenten innerhalb der Grenzfläche, die gezeigten Linien sind nur als Blickführung zu verstehen.

Die Sauerstoffspektren der Grenzfläche setzen sich aus seiner Überlagerung des komplexen oxidischen NASICON Substrats mit der abgeschiedenen sauerstoffhaltigen LiPON Schicht und der erwähnten Lithiumtitanat Reaktionsphase zusammen. Eine genaue Analyse dieses

Kernniveaus ist aufgrund der zahlreichen möglichen Sauerstoffkomponenten nicht möglich. Eine generelle Interpretation im Zusammenhang mit den anderen beobachteten Emissionen soll hier trotzdem gegeben werden: Zum Beginn des Experiments ist eine asymmetrische O1s Emission detektierbar, was mit dem Vorliegen von Sauerstoff in SiO_4 und PO_4 Polyanionen erklärt werden kann. Beide Polyanionenarten können in Nachbarschaft zu verschiedenen Kationen vorliegen, was zu relativ breiten Emissionen führt. Der Abstand der beiden Komponenten im O1s Spektrum entspricht dem in der Literatur berichteten Wert von 1,5 eV [171]. Im Fall von LATGP Substraten ist der Si Anteil geringer, was sich auch in einer schwächeren hochenergetischen Komponente im O1s Spektrum zeigt. Innerhalb der Grenzfläche kommt es zu einer symmetrischeren Sauerstoffemission durch die Deposition von Phosphatgruppen des LiPON. Die Bildung der oxidischen Reaktionsphase kann im O1s Spektrum nicht aufgelöst werden. Die in der Literatur zu findende Bindungsenergie von 531,5 eV für Li_2TiO_3 [172] steht jedoch nicht im Widerspruch zu den gemessenen Werten. Für das finale Spektrum können deutlich zwei Sauerstoffkomponenten unterschieden werden; die brückenbildenden und nicht brückenbildenden Sauerstoffe im LiPON. Das Verhältnis dieser beiden Komponenten zueinander ist ein wichtiger Strukturparameter für das amorphe Material LiPON (siehe Abschnitt 2.3.3). Mittels XPS konnte hier ein $\text{O}_\text{B}/\text{O}_\text{NB}$ Verhältnis von etwa 0,2 ermittelt werden, dies ist ein typischer Wert für LiPON Dünnschichten [111, 173].

Im Spektrum für das unbeschichtete Substrat ist kein Stickstoff detektierbar. Beachtlich ist, dass bereits nach einer Sekunde Depositionszeit ein klares N1s Spektrum zu erkennen ist. Verglichen mit den Änderungen der anderen Komponenten ist die Stickstoffintensität gerade für kurze Depositionszeiten klar überrepräsentiert. Ein Quantifizieren dieses Effekts ist problematisch, da die Li1s, P2p und O1s Emissionen der abgeschiedenen Schicht nicht klar vom Substrat zu trennen sind. Betrachtet man die Bindungsenergien der Stickstoffemission, fällt zudem auf, dass gerade zum Beginn des Experiments recht hohe Werte gemessen wurden. Von Grenzflächenexperimenten für die Abscheidung von LiPON auf LiCoO_2 ist bekannt, dass im Grenzflächenbereich ein höherer Anteil an dreifach koordiniertem Stickstoff (N_T) vorliegt [111, 174]. Innerhalb der Grenzfläche verschiebt sich das Verhältnis zu zweifach koordiniertem Stickstoff (N_D) auf einen für LiPON typischen Wert (siehe Abbildung 46). In den hier betrachteten Grenzflächen von LiPON und NASICON Feststoffelektrolyten ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten; das finale LiPON Spektrum weist ein $\text{N}_\text{T}/\text{N}_\text{D}$ Verhältnis von 0,2 auf LATP- bzw. 0,4 auf LATGP-Substrat auf. Für die Abscheidung von LiPON auf LATGP Feststoffelektrolyten wurde zusätzlich zum hier beschriebenen Verhalten die Präsenz einer NO_2^- Komponente beobachtet. Für LiPON Grenzflächen wurde eine solche Spezies bereits zuvor beobachtet [111, 174-176].

Für die ersten Depositionsschritte tritt im N1s Spektrum zusätzlich zu den bekannten Komponenten N_T und N_D eine weitere Komponente bei höheren Bindungsenergien auf. Diese Komponente wird der Einlagerung von Stickstoff aus dem Plasma des Abscheidungsprozess in das Substratmaterial zugeordnet. Die Einlagerung von Stickstoff in phosphatbasierte Materialien ist ein bekanntes Phänomen [108] und führt üblicherweise zu einer höheren chemischen Beständigkeit. Es handelt sich dabei um eine Substitutionsreaktion, bei der ein

Teil des Sauerstoffs gegen Stickstoff ausgetauscht wird [108]. Durch die Substitution des zweibindigen Sauerstoffs durch dreibindigen Stickstoff kommt es zu einer stärkeren Vernetzung des Materials [108]. Für NASICON basierte Lithiumionenleiter konnten Seong et al. eine höhere chemische Stabilität erreichen indem sie Stickstoff nasschemisch einlagerten [177]. Die Einlagerung von Stickstoff in Feststoffelektrolyte durch Plasmabehandlung ist in der Literatur nicht beschrieben. Zur weiteren Untersuchung dieses Phänomens wurde ein separates Modellexperiment durchgeführt, bei dem der Feststoffelektrolyt in einem reinen Stickstoffplasma behandelt wurde. Die Plasmabehandlung wurde in einer CVD Kammer [178] ohne Einleiten von Precursormaterial durchgeführt; der Proben transfer zum DAISY-BAT erfolgte in einer Transferkammer ohne Atmosphärenkontakt. In Abbildung 47 ist eine deutliche Stickstoffeinlagerung durch die Plasmabehandlung zu erkennen. Aufgrund der Breite der detektierten Stickstoffemission ist von mehreren chemischen Umgebungen für Stickstoff auszugehen. Die in Abbildung 46 als N_{Plasma} bezeichnete Komponente ist sicher nicht die einzige Stickstoffkomponente welche sich durch diesen Prozess herbeiführen lässt. Es ist davon auszugehen, dass die im Grenzflächenexperiment auftretende hochenergetische Komponente des N1s Spektrums auch durch Plasmabehandlung induzierbar ist. Ein solches Modellexperiment wurde ebenfalls mit LATGP Material durchgeführt, die Spektren zeigen nach Plasmabehandlung die gleichen Änderungen.

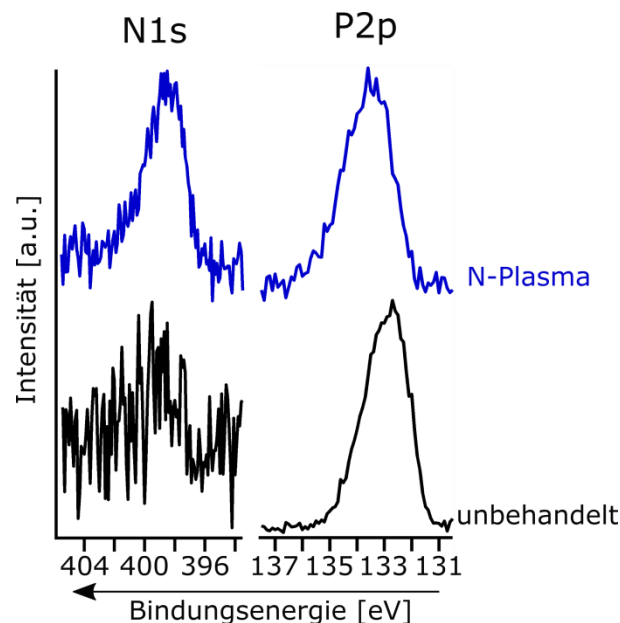


Abbildung 47: XPS Detailspektren von LATP im Ausgangszustand (schwarz) und nach Stickstoffplasmabehandlung (blau), die Intensität aller Spektren wurde auf 1 normiert. Es eine deutliche Stickstoffemission sowie eine Verschiebung der Phosphorbindungsenergie zu erkennen.

Im Phosphorspektrum des unbeschichteten Substrats zeigt sich aufgrund der Spin-Bahn Aufspaltung des spektroskopierten P2p Orbitals eine asymmetrische Emission. Die ersten zwei Depositionsschritte führen zu einer Verschiebung der Bindungsenergie zu höheren Werten, wie bei allen Substratelementen. Im P2p Spektrum ist diese Verschiebung mit etwa 1 eV aber stärker als in den anderen Spektren. Seong et al. haben durch die nasschemische

Stickstoffeinlagerung in Lithiumfeststoffelektrolyt ebenfalls eine Verschiebung der P2p Bindungsenergie zu höheren Werten gemessen [177]. Dieses Verhalten konnte auch im Modellexperiment mit reinem Stickstoffplasma beobachtet werden (siehe Abbildung 47). Da der Einbau von Stickstoff insbesondere für Phosphatmaterialien bekannt ist [108], kann man davon ausgehen, dass die Sauerstoff-Stickstoff Substitution hier präferenziell an den PO_4 Polyanionen abläuft. Die Bindungsenergieverschiebung könnte dementsprechend mit der Vernetzung der $\text{P}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x)$ Gruppen zusammenhängen.

Die Interpretation des Li1s Spektrums ist aufgrund der geringen Signalintensität problematisch. Für den Beginn des Grenzflächenexperiments ist das Wachstum einer Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien auszumachen. Diese kann der Emission aus der wachsenden LiPON Dünnschicht zugeordnet werden (markiert in Abbildung 45). Mit der Depositionszeit nimmt diese Komponente an Intensität zu, was zu einer breiten Li1s Emission innerhalb der Grenzfläche führt. Eine weitere Verbreiterung ist aufgrund der Präsenz der Li_2TiO_3 Phase zu erwarten. Eine klare Entfaltung des Spektrums ist hier nicht sicher möglich, Literaturdaten zur Li1s Bindungsenergie in Li_2TiO_3 liegen jedoch im Bindungsenergiebereich der breiten Li1s Komponente des Grenzflächenexperiments [170].

Anhand der im XPS Grenzflächenexperiment detektierten Prozesse ist es möglich, ein schematisches Bild der Schichtabscheidung und des Grenzflächenbereichs zu skizzieren. Abbildung 48 zeigt auf der linken Seite den LiPON Schichtbildungsprozess. Für kurze Depositionszeiten existiert noch keine geschlossene LiPON Schutzschicht, so dass das Grundmaterial sowohl dem reaktiven Stickstoffplasma als auch dem atomaren Lithium ausgesetzt ist. Stickstoff wird mittels Sauerstoffs substitution in die Phosphatgruppen des Substrats eingelagert, es kommt zu einer Nitridationsschicht. Atomares Lithium führt zu einer Reduktion der strukturbildenden Ti^{4+} Kationen zu Ti^{3+} . Das Lithium wird zu diesem Zeitpunkt wohl im Wesentlichen in die Lithium Vakanzen des Substrats eingelagert, vergleichbar mit dem Verhalten bei der schrittweisen Deposition von metallischem Lithium (siehe Abschnitt 5.1.2). Die lokal hohe Lithium Konzentration im oberflächennahen Bereich des NASICON Substrats führt während der Deposition zur Ausbildung einer Lithiumtitanat Phase, möglicherweise Li_2TiO_3 . Längere Depositionszeiten führen zur Ausbildung einer LiPON Schicht, welche weitere Degradationsreaktionen des Substrats unterbindet und somit als Schutzschicht fungiert. Im grenzflächennahen Bereich weist die LiPON Schutzschicht einen Gradienten in den Strukturparametern N_T/N_D und O_B/O_{NB} auf, welcher in Abbildung 48 auf der rechten Seite angedeutet ist.

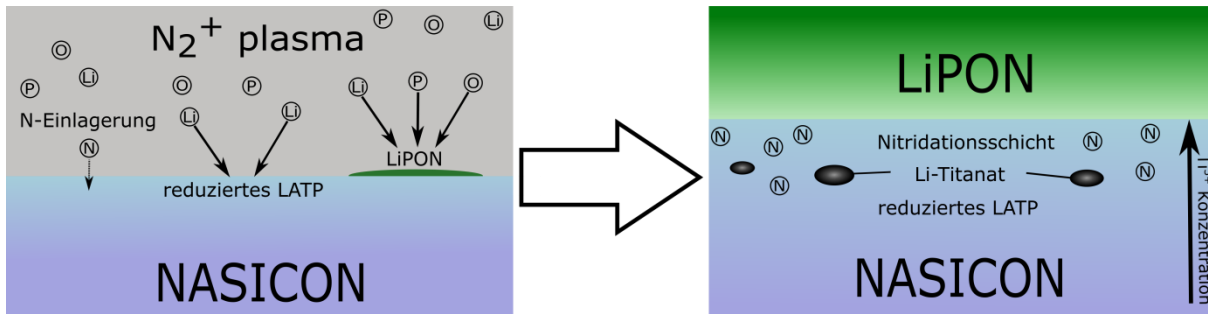


Abbildung 48: Prozess der Schichtbildung von LiPON auf Lithiumfeststoffionenleitern mit NASICON Struktur (links) und schematische Darstellung des Grenzflächenbereichs des Feststoffelektrolyt Schichtverbunds mit Gradient in der LiPON Schutzschicht (rechts).

5.2.1.2 Impedanz

Für die Untersuchung der Leitfähigkeit des Feststoffelektrolyt Schichtverbunds aus NASICON Substrat und LiPON Schutzschicht wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Alle hier gezeigten Messungen wurden mit blockierenden Goldelektroden an einem Zahner IM6 Potentiostaten durchgeführt²⁹. Für beide Substrate, LATP und LATGP, wurden Messungen an den Substraten im Ausgangszustand, nach Behandlung im Stickstoffplasma, sowie mit einer 200 nm LiPON Schutzschicht durchgeführt. Abbildung 49 zeigt die Nyquistdarstellungen der verschiedenen Impedanzfunktionen, sowie die jeweils für die Auswertung genutzten Ersatzschaltbilder. Anhand der gezeigten Ersatzschaltbilder wurden mit der Software ZView 3.5a Teilwiderstände ermittelt, die in Tabelle 3 gegeben sind.

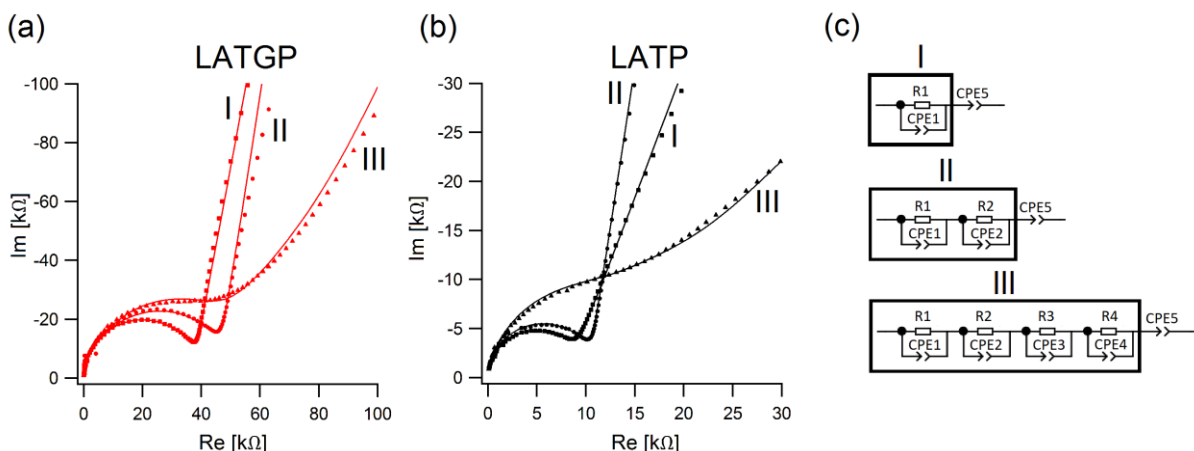


Abbildung 49: Nyquistdarstellungen der Impedanzfunktionen von LATGP (a) und LATP (b) basierten Feststoffelektrolyten (I=Substrat im Ausgangszustand; II=Substrat nach Stickstoffplasmaabehandlung; III= LiPON beschichtetes Substrat). Ersatzschaltbilder für die unterschiedlichen Proben (c).

²⁹ Es handelte sich um runde, mit einer Schattenmaske aufgesputterte Goldkontakte von etwa 600 μm Durchmesser. Der genaue Durchmesser wurde mittels eines optischen Mikroskops bestimmt und alle Daten wurden auf eine konstante Elektrodenfläche umgerechnet. Alle Messungen fanden bei 29 °C statt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Impedanzdatenauswertung mittels Ersatzschaltbild, wie in Abbildung 49 gezeigt. Widerstände sind in $k\Omega$ angegeben, Kapazitäten in nF, die Exponentenwerte der CPE sind in Klammern angegeben.

System	R1	CPE1	R2	CPE2	R3	CPE3	R4	CPE4	CPE5
LATGP	37	0,17 (1)							15 (0,9)
LATGP-N	37	0,17 (1)	8	0,25 (1)					11 (0,9)
LATGP-LiPON	37	0,17 (1)	6	0,25 (1)	13	25 (0,9)	9	16 (0,9)	25 (0,76)
LATP	8	0,19 (1)							44 (0,77)
LATP-N	8	0,19 (1)	2	0,49 (1)					11 (0,9)
LATP-LiPON	8	0,19 (1)	2	0,49 (1)	7	1,8 (0,96)	9	16 (0,9)	65 (0,65)

Unbeschichtete Feststoffelektrolytsubstrate (LATP/LATGP) zeigen in der Nyquistdarstellung relativ klare Halbkreise mit angeschlossenen Geraden. Diese Daten konnten mit einem R-CPE Element simuliert werden, wobei der Exponent des genutzten constant phase element (CPE) 1 betrug, es handelt sich also um den Grenzfall des reinen Kondensators (siehe Abschnitt 2.6.4). Für Feststoffelektrolyte zwischen perfekt blockierenden Elektroden würde man nach dem Halbkreis eine senkrechte Gerade in der Nyquistdarstellung erwarten. Die gemessene Impedanzfunktion weicht sowohl für LATP als auch für LATGP vom senkrechten Verhalten ab, was sich im Exponenten des CPE5 zeigt ($\neq 1$). Dieses Verhalten kann durch Oberflächenrauigkeiten oder nicht vollständig blockierende Elektroden (welche eine Alkalidiffusion erlauben) zurückzuführen sein [151, 153]. Der deutlich größere Exponent des CPE5 im Fall von LATGP deutet auf Oberflächenrauigkeiten als Ursache hin, da LATP Substrate wesentlich rauere Oberflächen zeigen (AFM Bilder zeigt Anhang 1).

Für die plasmabehandelten Feststoffelektrolyte (LATGP-N/LATP-N) konnte ein deutlich erhöhter Widerstand gemessen werden. Da die Form der Impedanzkurve immer noch gut einem Halbkreis entspricht, ist eine Simulation mit einem R-CPE Element auch hier möglich. Aufgrund der bekannten Oberflächenbehandlung dieser Proben ist dieses Verfahren jedoch physikalisch nicht zu rechtfertigen. Unter der Annahme, dass die Plasmabehandlung das Volumenmaterial nicht grundsätzlich ändert, wurden die Werte für das erste R-CPE Element konstant gehalten. Durch Hinzufügen eines weiteren R-CPE Elements wurde das Simulationsergebnis an die gemessenen Werte angepasst. Es kann davon ausgegangen werden, dass das R-CPE Element #2 der Nitridationsschicht entspricht. Der Widerstand dieser Oberflächenschicht beträgt etwa 20-25 % des Grundmaterials, kann also für den Feststoffelektrolyt Schichtverbund nicht vernachlässigt werden.

Im Fall der LiPON beschichteten Feststoffelektrolyte ist das Bild des Halbkreises in der Nyquistdarstellung nicht so deutlich zu erkennen. Die Änderung der Impedanz deutet auf ein komplexeres System und höhere Widerstände hin. Für die Annahme eines Zweischichtsystems mit einer dazwischenliegenden Reaktionsschicht wäre ein Ersatzschaltbild aus drei R-CPE Elementen naheliegend. Mit diesem Ansatz war es allerdings nicht möglich, die gemessenen Daten zu simulieren, weshalb der Grenzflächenbeitrag weiter aufgeteilt wurde. Es ergibt sich ein Ersatzschaltbild aus vier R-CPE Elementen wobei die beiden R-CPE Elemente #2 & #3 die Grenzfläche widerspiegeln. Diese Zweiteilung der Grenzfläche entspricht den zwei wesentlichen mittels XPS beobachteten

Grenzflächenreaktionen: der Nitridation (#2) und der Einlagerung von Lithium mit anschließenden lokalen Degradationsreaktionen (#3). Die Werte der beiden R-CPE Elemente #1 & #2 (Grundmaterial und Nitridationsschicht) wurden aus den Impedanzmessungen der nicht LiPON beschichteten Proben übernommen. Anhand der XPS Daten zum Nitridationsprozess ist das Übertragen der Werte der Nitridationsschicht aus dem Modellexperiment grundsätzlich gerechtfertigt. Im Falle des LATGP Substrats war aufgrund der im Detail unterschiedlichen Plasmen dennoch eine leichte Anpassung des R-CPE Element #2 notwendig. Der Widerstand der LiPON Schutzschicht wurde in der Simulation durch das R-CPE Element #4 dargestellt. Die Parameter dieses R-CPE Elements wurden auf der Grundlage bekannter LiPON Dünnschichten festgesetzt. Konkret wurden die von Schwöbel ermittelten Werte an die hier verwendete Probengeometrie angepasst [111]. Das Übertragen der von Schwöbel ermittelten Parameter ist möglich, da die hier untersuchten Schichten in derselben Sputterkammer unter identischen Bedingungen abgeschieden wurden. Die Parameter des R-CPE Element #3 wurden anhand der gemessenen Impedanzfunktionen ermittelt. Dieses Verfahren zur Anpassung der Simulation an die Impedanzfunktion ermöglicht eine angemessene Analyse der Spektren.

Vergleicht man die Beiträge der Grenzfläche zum Gesamtwiderstand des Feststoffelektrolyt Schichtverbunds, sieht man, dass der Grenzflächenwiderstand in der Größenordnung des Volumenwiderstands liegt. Berücksichtigt man, dass die Substratmaterialien 150 µm dick sind, während der Nitridations- und Lithiumeinlagerungsbereich lediglich wenige Nanometer ausmachen, ist dieses Ergebnis beachtlich. Aufgrund der besseren Leitfähigkeit des LATP Substrats gegenüber dem LATGP Material ist die relative Änderung des Widerstands durch Aufbringen einer LiPON Schutzschicht hier höher (75 % gegenüber 225 %). Betrachtet man hingegen den absoluten Widerstand, kommt es durch LiPON Schutzschichten identischer Dicke im Fall von LATP zu einer deutlich geringeren Widerstandszunahme (18 kΩ gegenüber 28 kΩ). Dieser Unterschied könnte mit dem Auftreten einer NO₂⁻ haltigen Komponente an der LATGP/LiPON Grenzfläche zusammenhängen, welche zwischen LATP und LiPON nicht vorhanden ist.

5.3 Kathodenseitige Grenzflächen

Die Grenzfläche von Schichtgitteroxiddkathodenmaterialien zu Feststoffelektrolyten stellt experimentell eine gewisse Herausforderung dar: Die in dieser Arbeit betrachteten Feststoffelektrolyte lagen als Volumenmaterial vor, sie konnten somit nur als Substrat verwendet werden. Da für Schichtgitteroxiddkathoden die Kristallografie jedoch ein entscheidender Faktor ist, musste eine Wärmebehandlung erfolgen. Wird eine Abscheidung bei hohen Temperaturen durchgeführt, ist ein Grenzflächenexperiment möglich. Nutzt man eine Raumtemperaturdeposition mit nachgelagerter Wärmebehandlung, kann kein Grenzflächenexperiment durchgeführt werden.

Für das Kathodenmaterial Na_xCoO_2 konnten kristalline Schichten bei hohen Prozesstemperaturen abgeschieden werden. Im Fall von LiCoO_2 auf LATP/LATGP war es nur durch Raumtemperaturabscheidung mit nachgelagerter Wärmebehandlung möglich, LiCoO_2 Schichten abzuscheiden, weshalb die Grenzfläche LATP/ LiCoO_2 hier nicht untersucht werden kann³⁰.

5.3.1 $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NCO}$

Zur Untersuchung der Elektrolyt/Kathoden Grenzfläche möglicher Modellzellen wurde ein kommerzielles $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat mit dünnen NaCoO_2 Schichten ansteigender Dicke beschichtet. Im hier gezeigten Grenzflächenexperiment fand die Dünnschichtdeposition mittels Sputtern³¹ statt, für Modellzellen wurden hingegen ausschließlich PLD Kathodenschichten genutzt. Da ähnliche Temperaturen genutzt wurden führten jedoch beide Verfahren zu vergleichbaren Schichten; die Erkenntnisse des Grenzflächenversuchs sind somit auch für die Modellzellen aussagekräftig. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Journal Electrochimica Acta veröffentlicht [160].

Nach einer Säuberung des Substrats mittels 30 min Wärmebehandlung in Sauerstoffatmosphäre bei 550 °C wurde eine weitestgehend kontaminationsfreie Oberfläche (ca. 1 % Kohlenstoff im Untersuchungsbereich) mittels XPS untersucht. Die Oberflächenstöchiometrie entsprach der eines üblichen $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Feststoffelektrolyten, wobei neben Natrium, Aluminium und Sauerstoff auch Spuren von Calcium³² (100-200 ppm) detektiert wurden.

Die für das saubere Substrat gemessenen Bindungsenergien von 75,4 (Al2p), 532,4 (O1s) und 1073,8 eV (Na1s) entsprachen nicht genau den in der Literaturwerten [87, 179]. Die Referenzwerte von 74 und 531 eV für die Al2p und O1s Emissionen sind je 1,4 eV niedriger, woraus sich gleiche relative Bindungsenergien Al2p-O1s ergeben. Eine solche Verschiebung resultiert üblicherweise aus unterschiedlichen Kalibrierungen der Energieskala. Im Fall der Na1s Emission liegt der Literaturwert 2,1 eV unter dem hier gemessenen Wert, die relative Bindungsenergie Na1s-O1s ist in diesem Fall also verschoben. In den genannten Literaturquellen wurde jeweils mit einem nicht unerheblichen Anteil von Kohlenstoff auf der Probenoberfläche gearbeitet, welcher dort als Bindungsenergiereferenz genutzt wurde. Die Abweichung in der relativen Na1s-O1s Bindungsenergie begründet sich durch die höhere XPS Oberflächenempfindlichkeit für die Na1s Linie³³, welche den Einfluss von Oberflächenkontaminationen vergrößert. Detaillierte Studien zum Einfluss von Oberflächenschichten auf XPS Messungen an $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ von Polak et al. [180, 181] unterstützen diese Interpretation.

³⁰ Sputtern von LiCoO_2 auf LATP/LATGP Substrate bei 550 °C wie von D. Ensling beschrieben führte zu unbeschichteten Substraten.

³¹ Es wurde das NaCoO_2 Target der Firma SCM genutzt, die Prozessparameter sind im Methodikteil gegeben.

³² Kommerzielles $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ weist immer einen solchen Calciumanteil auf, in momentan üblichen kommerziellen Anwendungen stellt dies üblicherweise kein Problem dar.

³³ Da mit konstanter Photonenenergie von 1486,6 eV (Al-K_α) gemessen wurde, ist die kinetische Energie der Photoelektronen abhängig von der Position der Emissionslinie im Spektrum. Höhere Bindungsenergien entsprechen geringen kinetischen Energien und somit geringen mittleren freien Weglängen.

Abbildung 50 zeigt die Entwicklung der Bindungsenergien während der konsekutiven Deposition von NaCoO_2 . Aufgrund der Aufladung des isolierenden Substrats wurden alle Bindungsenergiwerte mittels eines Goldstandards korrigiert (es wurde dasselbe Verfahren wie in Abschnitt 5.2.1 genutzt). Wie zu erwarten war, findet eine Dämpfung der Substratmission $\text{Al}2\text{p}$ statt, wohingegen die $\text{Co}2\text{p}$ Emission an Intensität gewinnt. Auffällig ist weiterhin das Auftreten von Calcium, welches im Substrat lediglich in Spuren vorhanden ist und auch nicht abgeschieden wurde. Innerhalb des untersuchten Grenzflächenbereichs kommt es nicht nur zu einer Änderung der detektierten Stöchiometrie sondern auch zu einem Wandel der Bindungsenergieposition der Emissionen. Dieses Verhalten zeigt chemische Reaktionen an der Grenzfläche.

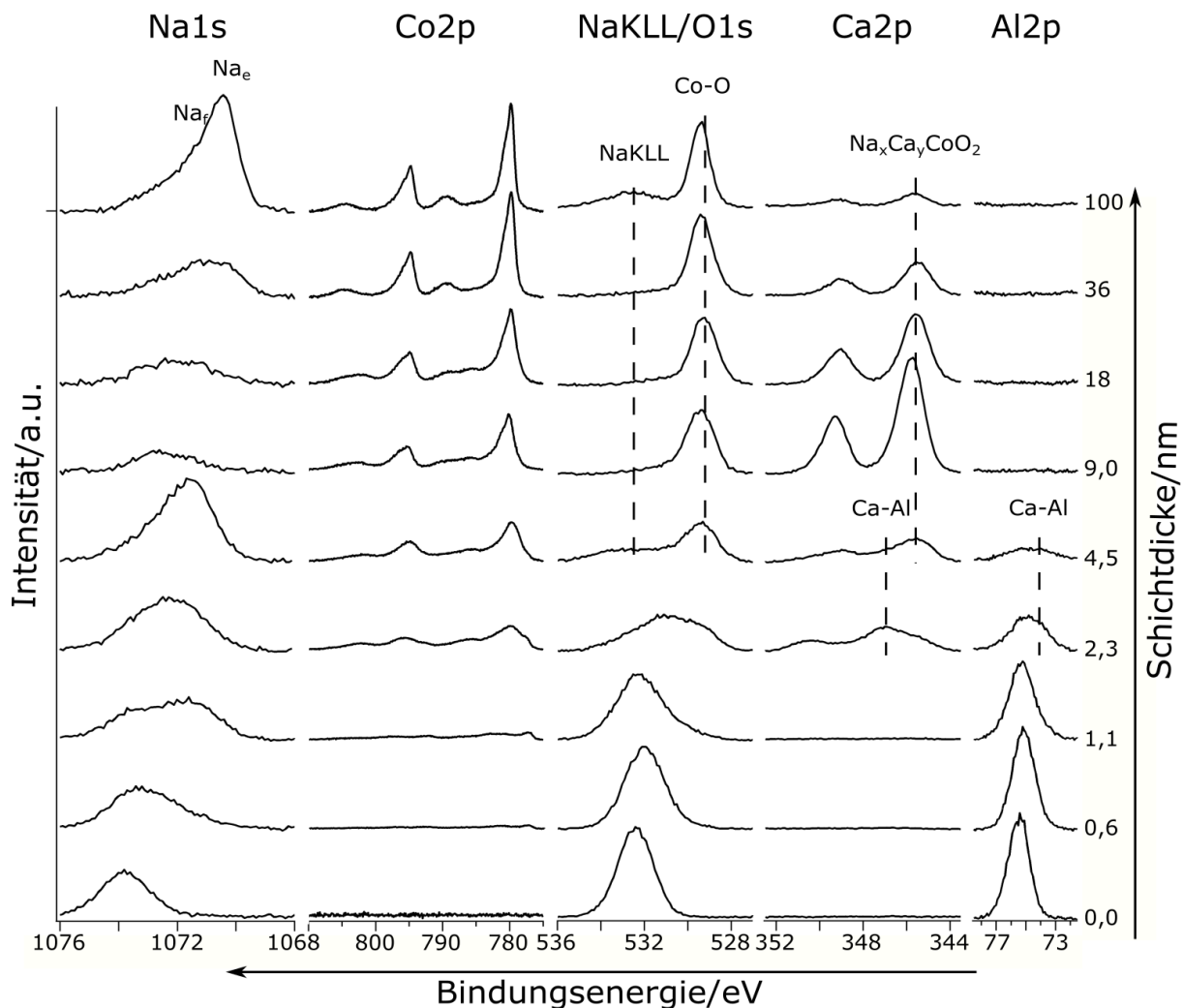


Abbildung 50: XPS Detailspektren der schrittweisen Deposition von Na_xCoO_2 auf $\text{Na}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na_e und Na_f bezeichnen die unterschiedlichen möglichen Gitterpositionen von Natriumionen im NaCoO_2 ; Co-O steht für die übliche Co-O Bindung in Schichtgitterkobaltoxiden; NaKLL für eine Natrium Augeremission; Ca-Al markiert die $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Mischoxidphase; $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ das gemischte Schichtgitteroxid. Die Bindungsenergiwerte wurden in dieser Darstellung um die bekannten Aufladungseffekte korrigiert.

Die gemessene Al2p Emission zeigt während der ersten Depositionsschritte erwartungsgemäß eine Schwächung der Intensität, da es sich um ein Substratelement handelt. Für die Schichtdicken von 2,3 und 4,5 nm ist für Al2p zusätzlich zur Intensitätsdämpfung eine Verbreiterung mit gleichzeitiger Verschiebung des Intensitätsmaximums zu niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen. In diesen Schritten des Grenzflächenexperiments ist weiterhin eine deutliche Calciumemission detektiert worden. Abbildung 51 zeigt Entfaltungen der gemessenen Al2p und Ca2p Niveaus für den Grenzflächenbereich von 1,1-9,0 nm Schichtdicke. Sowohl für Aluminium als auch für Calcium können zwei verschiedene chemische Umgebungen anhand der Bindungsenergie ausgemacht werden. Im Falle von Aluminium ist für niedrige Schichtdicken das Signal des Na- β'' -Al₂O₃ dominant, später ist eine weitere Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen. Calcium ist erst ab 2,3 nm Schichtdicke klar detektierbar, zeigt dann jedoch sofort zwei Komponenten, die jeweils deutlich Spin-Bahn aufgespalten sind. Die niedrigenergetische Komponente, zeigt wie in Abbildung 51 dargestellt eine mit fortgeführter Sputterdeposition von NaCoO₂ steigende Intensität.

Durch die hohe Depositionstemperatur von 550 °C sind die im Substrat vorhandenen Calciumionen recht mobil. Eine Akkumulation des Calciums an der Grenzfläche ist mittels XPS deutlich zu beobachten (siehe Abbildung 50). Scheinbar gibt es eine treibende Kraft für die Migration von Calcium in die abgeschiedene Schicht. Im Bereich der Grenzfläche kommt es aufgrund der lokal hohen Calciumgehalte (Aktivitäten) zur Ausbildung eines CaO·Al₂O₃ Mischoxids [182]. Die Ca2p Bindungsenergie von 347,1 eV für die hochenergetische Calciumkomponente entspricht Literaturdaten für die Spinellstruktur CaAl₂O₄ [183]. Eine sichere Phasenzuordnung mittels XPS ist allerdings nicht möglich und andere CaO·Al₂O₃ Mischoxide können nicht ausgeschlossen werden. Die detektierte Ca2p Bindungsenergie für die niedrigenergetische Komponente, welche in Abbildung 51 an Intensität zunimmt, entspricht calciumhaltigen Kobaltoxiden [184-186]. Das im Substrat vorhandene Calcium wird also in die abgeschiedene Dünnschicht eingelagert. Aufgrund der Dimension des Substrats (0,5 mm Dicke) in Relation zur abgeschiedenen dünnen Schicht (< 1 µm) kann es hierbei zu einer deutlich höheren Calciumkonzentration in der Dünnschicht als im Substrat kommen.

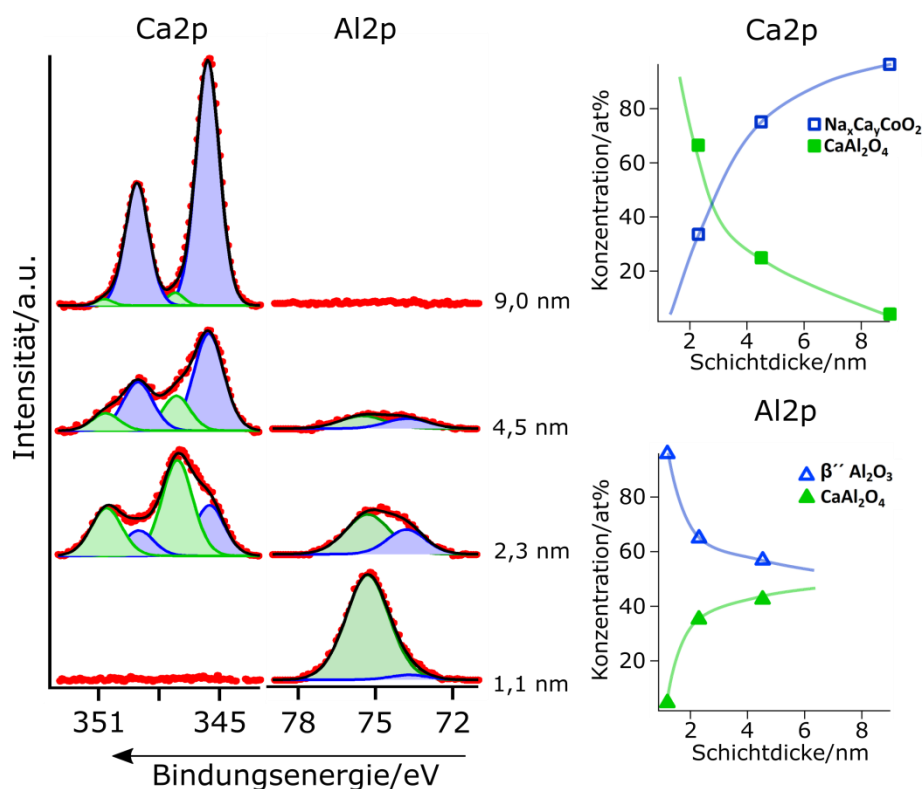


Abbildung 51: (a) Entfaltungen der Ca2p und Al2p Emissionen innerhalb der Na-β''-Al₂O₃/NaCoO₂Grenzfläche; (b) relativer Anteil der unterschiedlichen Aluminium und Calcium Komponenten innerhalb der Grenzfläche. Die gezeigten Linien sind lediglich als Blickführung zu verstehen.

In der Na1s Emission kann man zum Beginn des Grenzflächenexperiments eine Komponente des Feststoffelektrolytsubstrats erkennen. Durch die Deposition des natriumhaltigen Kathodenmaterials NaCoO₂ bildet sich eine Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien aus. Aufgrund der verschiedenen möglichen Gitterpositionen für Natriumionen im NaCoO₂ ist eine asymmetrische XPS Signatur bekannt [31, 72] (siehe Abschnitt 2.2.3). Eine für NaCoO₂ charakteristische Na1s Emission zeigt sich bei einer Schichtdicke von 4,5 nm. Im 9,0 nm Schritt der Grenzfläche ist die Na1s Intensität schlagartig wesentlich geringer, zeitgleich zeigt sich ein lokales Maximum in der Ca2p Intensität. Sowohl Natrium als auch Calcium können in Schichtgitterkobaltoxiden zwischen den Ebenen eingelagert werden [22, 187-189]. Das per Sputterdeposition abgeschiedene Natrium konkurriert also mit dem aus dem Substrat diffundierenden Calcium um Zwischenebenenplätze. Im Falle sehr dünner Schichten (< 9,0 nm) reagiert Calcium an der Grenzfläche zum bereits beschriebenen CaO·Al₂O₃ Mischoxid und ein natriumreiches Na_xCa_yCoO₂ kann sich ausbilden. Ist das CaO·Al₂O₃ Mischoxid gebildet, kommt es zum Austausch von Natrium gegen Calcium in der Schicht. Im weiteren Verlauf des (erweiterten³⁴) Grenzflächenexperiments kann man einen entgegengesetzten Trend in der Calcium- und Natriumkonzentration an der Oberfläche sehen. Mit steigender Schichtdicke wird die Diffusion von Calcium aus dem Substrat schwerer, so dass der Calciumgehalt an der Oberfläche abnimmt und sich eine zunehmend natriumreichere

³⁴ Einen Betrachtungsraum von bis zu 100 nm nennt man klassischerweise nicht Grenzflächenexperiment, aufgrund der angesprochenen Phänomene ist er hier jedoch sinnvoll.

$\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ Oberfläche ausbildet. Cushing et al. berichten von einem Ionenaustauschmechanismus von Natriumionen gegen Calciumionen in Schichtgitterkobaltoxiden [187], ein ähnlicher Prozess findet hier statt.

Der Verlauf der Sauerstoffemission während des Grenzflächenexperiments lässt sich grob in zwei Bereiche unterteilen: Zum Beginn des Grenzflächenexperiments sieht man eine Emission, die von einer hochenergetischen Komponente bei ca. 532,4 eV dominiert wird. Die Bindungsenergie des Sauerstoffs innerhalb des Substrats ändert sich nicht signifikant. Zum Ende des Grenzflächenexperiments wird eine deutlich niedrigere O1s Bindungsenergie von etwa 529,3 eV gemessen, wie sie für Schichtgitteroxide des Kobalt typisch ist [40, 63, 73, 74]. Die relativ dicken, aber noch XPS transparenten Schichten von 2,3 und 4,5 nm stellen hier einen Übergang zwischen den beiden Bereichen dar; da sich bereits ein Schichtgitteroxid auf der Probenoberfläche befindet, aber noch Photoelektronen aus dem Substrat spektroskopiert werden, zeigt sich eine Überlagerung der beiden Signale.

Eine vergleichbare kinetische Energie wie O1s Photoelektronen besitzen auch Augerelektronen des NaKLL Übergangs³⁵, weshalb diese im Spektrum bei ähnlichen Bindungsenergien vorzufinden sind. Zum Beginn der hier untersuchten Grenzfläche wurde die $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Augerlinie des $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrats bei etwa 538 eV detektiert (in Abbildung 50 nicht dargestellt). Im Grenzflächenbereich von 4,5 nm Schichtdicke kann man eine deutliche Emission bei etwa 532,5 eV sehen. In diesem Bereich befindet sich zum einen die O1s Substratemission, zum anderen die Natrium Augerlinie des Schichtgitteroxids, weshalb eine klare Zuordnung hier nicht möglich ist. Bei Schichtdicken $> 4,5$ nm ist eine Korrelation zwischen NaKLL Auger und Na1s Intensität zu erkennen: Im natriumarmen, calciumreichen Bereich des $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ ist auch der NaKLL Auger schwach. Für das natriumreiche Schichtgitteroxid des letzten Schritts kann man bei 532,5 eV wieder eine deutliche NaKLL Augerbande neben der O1s Emission erkennen.

Die Co2p Emission wird im unbeschichteten Substrat nicht detektiert, da der Feststoffelektrolyt $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ frei von Kobalt ist. In den ersten Schritten des Grenzflächenexperiments wurde eine Co2p Emission bei sehr niedrigen Bindungsenergien von etwa 777,5 eV detektiert. Dieser Wert entspricht nicht den Bindungsenergien für Kobaltoxide, unabhängig von der genauen Stöchiometrie des Oxids. Vergleichbar niedrige Co2p Bindungsenergien weist üblicherweise nur metallisches Kobalt auf [68]. Da in diesem Grenzflächenexperiment aus einem oxidischen Target auf ein oxidisches Substrat gesputtert wurde, erscheint die Präsenz von metallischem Kobalt recht unwahrscheinlich. Aufgrund der geringen Signalstärken in den ersten Schritten des Grenzflächenexperiments und der Komplexität der Co2p Emission ist eine genaue Analyse für geringe Schichtdicken hier nicht möglich. Ab einer Schichtdicke von 2,3 nm zeigt sich ein Emissionsmaximum bei 779-780 eV, wie für Kobaltoxide zu erwarten. Innerhalb der (erweiterten) Grenzfläche lässt sich an der Satellitenstruktur der Co2p Emission klar die Präsenz von Co^{2+} und Co^{3+} erkennen (siehe Abschnitt 2.2.3). Zwischen Hauptemission und Co^{3+} Ladungstransfersatellit ist kein

³⁵ Bei Verwendung von Al-K α Strahlung zur Anregung

klares Minimum, bei den 9 und 18 nm dicken Schichten sogar ein Zwischenmaximum, zu erkennen. Diese Co^{2+} anzeigende Struktur lässt sich im Zusammenhang mit dem hohen Calciumgehalt der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ Oberfläche verstehen: Aufgrund der Zweiwertigkeit des Calciumions kommt es beim lokalen Ionenaustausch mitunter zur Bildung von Co^{2+} . Huang et al. haben für calciumreiches $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ähnliche Co2p Emissionen gemessen [189]. In den letzten beiden Spektren wurde eine calciumärmere $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ Oberfläche untersucht, was im Co2p Spektrum in einer Co^{3+} dominierten Emission resultierte. Zwischen Hauptemission und Co^{3+} Satellit ist ein klares Intensitätsminimum zu erkennen. Die Co2p Emission der letzten beiden Schritte entspricht einem typischen Schichtgitteroxid.

Anhand des Grenzflächenexperiments $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NaCoO}_2$ zeigen sich mehrere gravierende Probleme für die Verwendung von kommerziellem $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum Bau von Modellzellen, wie in dieser Arbeit geplant: Die mobilen Calciumverunreinigungen des Substrats diffundieren präferenziell zur Grenzfläche und führen dort zur Bildung eines $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischoxids. Da eine solche Mischoxidphase keinerlei Natriumionen aufweist, ist von einer schlechten Ionenleitfähigkeit auszugehen. Modellzellen mit einer solchen Grenzfläche weisen dementsprechend hohe innere Widerstände auf, welche sich in großen Überspannungen manifestieren (siehe Abschnitt 4.2) [160]. Weiterhin diffundiert bei den verwendeten Depositionstemperaturen von $550\text{ }^\circ\text{C}$ ein deutlicher Anteil der Calciumverunreinigungen in die abgeschiedene Dünnschicht. Aufgrund der Dimension des Substrats (0,5 mm Dicke) in Relation zu den abgeschiedenen Dünnschichten und der präferenziellen Diffusion von Calcium in das Schichtgitteroxid ist es nicht möglich, calciumfreies Na_xCoO_2 auf kommerziellem $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ abzuscheiden. Trotz der üblicherweise guten Grenzflächeneigenschaften und der hohen Ionenleitfähigkeit ist $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Elektrolyt für Modellzellen mit dünnen Schichtgitteroxidd kathoden nicht geeignet. Möglicherweise ist (nicht kommerziell erhältliches) hochreines $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein geeigneter Feststoffelektrolyt. Weiterhin ist es denkbar, dass Schutzschichten auf $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Verwendung ermöglichen. Diese Optionen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

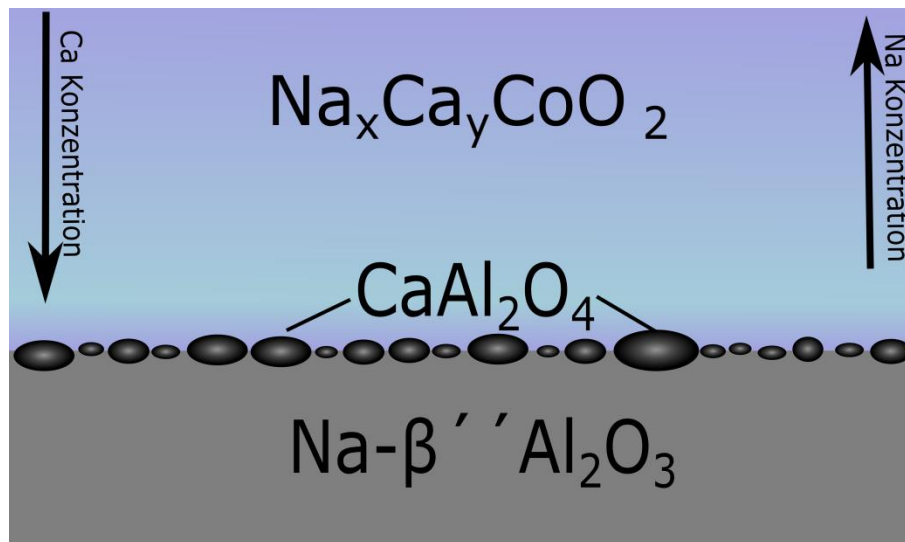


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Na-β''-Al₂O₃/NaCoO₂ Grenzfläche. Im unmittelbaren Grenzflächenbereich bildet sich aufgrund der mobilen Calciumverunreinigungen ein CaO·Al₂O₃ Mischoxid, möglicherweise die CaAl₂O₄ Spinellphase. Im erweiterten Grenzflächenbereich führt die präferenzielle Diffusion der Calciumionen in das abgeschiedene Schichtgitteroxid zu einer Na_xCo_yCoO₂ Schicht mit Konzentrationsgradienten.

5.3.2 NASICON/NCO

Für die Betrachtung der kathodenseitigen Elektrolyt/Elektroden Grenzfläche der vielversprechenden NaCoO₂/NASICON/Na Modellzelle (siehe Abschnitt 4.3) wurde wiederum eine Grenzflächenuntersuchung durch konsekutive Sputterdeposition³⁶ mit XPS Analyse nach jedem Schritt durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Journal Electrochimica Acta veröffentlicht [160].

Durch eine Wärmebehandlung bei 550 °C konnte eine weitestgehend kohlenstofffreie (ca. 1 % Kohlenstoff im Untersuchungsbereich) Substratoberfläche erreicht werden. Die Bindungsenergiwerte in Abbildung 53 wurden wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben mittels eines Goldstandards um die aufladungsbedingte Verschiebung korrigiert. Für die unbeschichtete NASICON Oberfläche können Emissionen mit mehreren Komponenten für Na1s und O1s gemessen werden. In der Na1s Emission liegt die Hauptemission bei einer Bindungsenergie von 1072 eV, wohingegen eine Nebenemission bei etwa 1,6 eV höheren Bindungsenergien detektiert wird. Diese Komponenten entsprechen den zwei möglichen Gitterpositionen für Natrium in NASICON [103]. Die zwei Komponenten der O1s Emission bei 530,6 und 532,1 eV sind nicht vollständig verstanden. Möglicherweise handelt es sich um Sauerstoff in der Umgebung von besetzten oder unbesetzten Natrium Gitterpositionen. Weiterhin wird bei etwa 536 eV eine NaKLL Augeremission detektiert (in Abbildung 53 nicht dargestellt). Die gitterstrukturbildenden Substratelemente Zirkonium und Phosphor zeigen jeweils Spin-Bahn aufgespaltene Emissionen mit Bindungsenergie differenz von 2,4

³⁶ Es wurde das NaCoO₂ Target der Firma FHR Anlagenbau GmbH genutzt, die Prozessparameter sind im Methodikteil gegeben.

bzw. 0,9 eV. Sowohl die Aufspaltung als auch die relative Bindungsenergie $Zr3d-P2p$ entspricht der Grenzfläche NASICON/Na (siehe Abschnitt 5.1.1). Die ebenfalls in der NASICON Gitterstruktur vorkommenden Elemente Scandium und Silizium verhalten sich in der Photoemission analog zu Zirkonium bzw. Phosphor und sind deshalb im Folgenden nicht separat diskutiert.

Wie in Abschnitt 5.3.1 zeigt sich auch an der Grenzfläche NASICON/ $NaCoO_2$ erst bei verhältnismäßig dicken Schichten eine Photoemissionsstruktur, welche $NaCoO_2$ entspricht. Zunächst kommt es, wie zu erwarten, zu einer Dämpfung der Substratmissionen bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der Adsorbatmissionen. Im XPS intransparenten Teil der Grenzfläche kann man jedoch einen Gradienten in der Natriumkonzentration erkennen. Erst nach etwa 60 nm Deposition ist ein typisches $NaCoO_2$ zu detektieren.

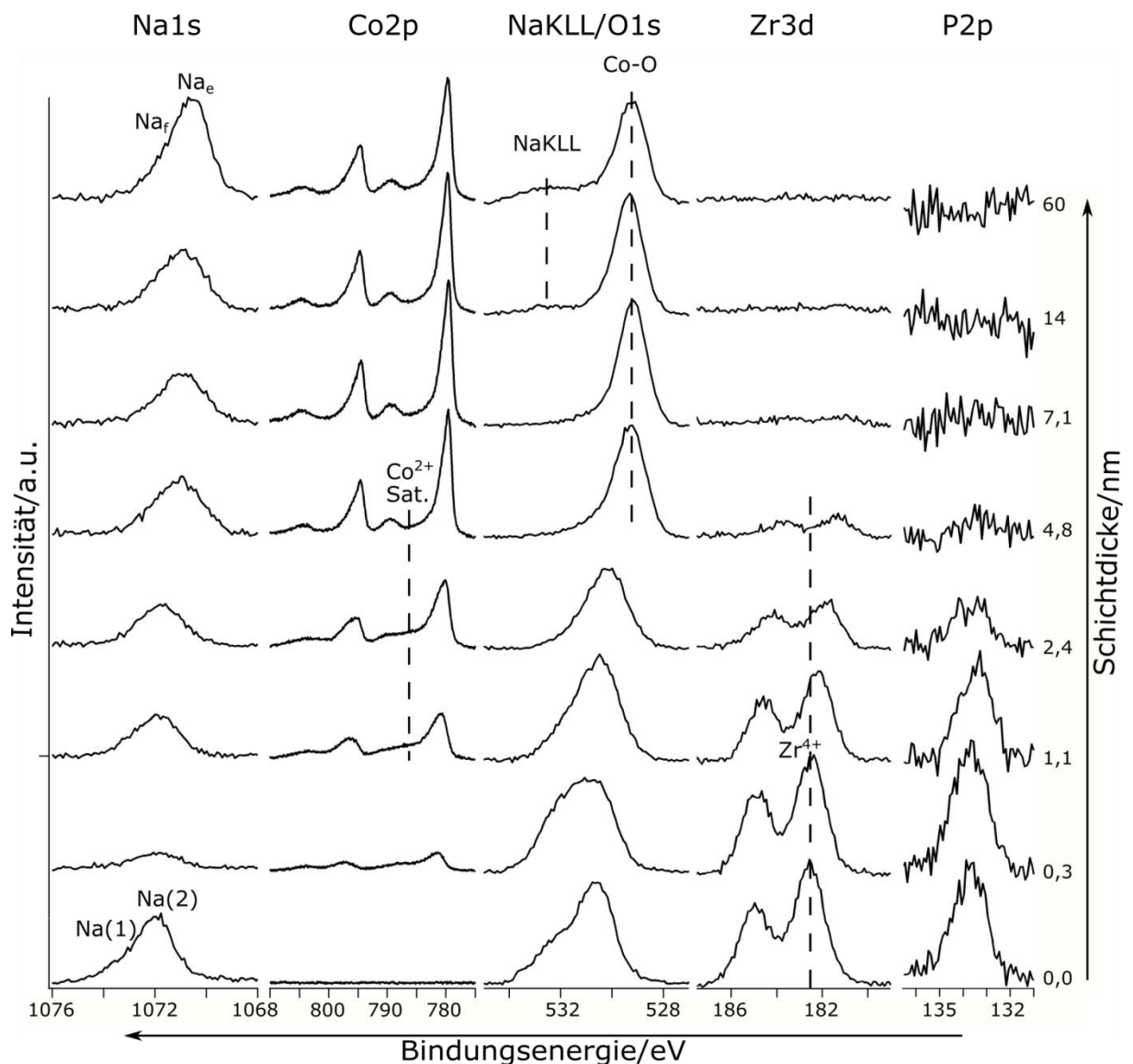


Abbildung 53: XPS Detailspektren der schrittweisen Deposition von Na_xCoO_2 auf NASICON. Na_e & Na_f bezeichnen die unterschiedlichen möglichen Gitterpositionen von Natriumionen im NaCoO_2 ; $\text{Na}(1)$ & $\text{Na}(2)$ entspricht den Gitterplätzen für Natriumionen in NASICON nach [103]; Co-O steht für die übliche Co-O Bindung in Schichtgitterkobaltoxiden; NaKLL für eine Natrium Augeremission. Die Bindungsenergiewerte wurden in dieser Darstellung um die bekannten Aufladungseffekte korrigiert.

Die Photoemissionsstruktur der Elemente, welche das NASICON Gitter bilden, wird im Bereich der Grenzfläche gedämpft und verschoben. Für den im Polyanion vorliegenden Phosphor ist eine Verschiebung um etwa 0,2 eV bei gleichzeitiger Dämpfung des Substrats zu erkennen. Im Fall des Zirkoniums, welches im Metalloxidoktaeder vorliegt, kann man eine Verschiebung der Bindungsenergie um ca. 1 eV beobachten. Diese Bindungsenergieverschiebung würde quantitativ zu einer Reduktion des Zentralions zu Zr^{3+} passen. In der Struktur der Zr3d Emission ist jedoch keine neue Komponente zu erkennen, wie bei einer Reduktion von Zr^{4+} zu Zr^{3+} zu erwarten wäre. Die Form der Emission bleibt innerhalb der Grenzfläche weitestgehend unverändert. Zhou et al. haben für NASICON Feststoffelektrolyte im Kontakt zu flüssigem Natrium eine Verringerung der Bindungsenergien von Zirkonium,

Phosphor und Silizium um etwa 1 eV gemessen [104]. Die Autoren interpretieren diese Bindungsenergieverschiebung als Reduktion des NASICON Substrats unter der Bildung von Zr^{3+} . Eine Grenzflächenuntersuchung fand durch Zhou et al. nicht statt. Im hier gezeigten Experiment war kein flüssiges Natrium vorhanden, das Substrat war aber auf 550 °C geheizt und es wurde eine natriumhaltige Verbindung mittels Sputtern abgeschieden. Aufgrund des Depositionsprinzips treffen beim Sputtern zwangsläufig einzelne Natriumatome auf die Substratoberfläche. Die Konditionen des Experiments können also durchaus als vergleichbar zum Kontakt mit metallischem Natrium betrachtet werden. Ein Unterschied zum Versuch von Zhou et al. ist hingegen die P2p Emission, welche sich hier deutlich schwächer verschiebt als die Zr3d Komponente. In der Literatur bleibt die relative Bindungsenergie Zr3d-P2p hingegen konstant. Dieser Unterschied in der Photoemissionsstruktur des NASICON deutet auf schwächere Reaktionen durch das Abscheiden von NaCoO_2 , verglichen mit dem Kontakt zu metallischem Natrium hin. Bei Zhou et al. stellt sich nach Kontakt des NASICON Materials mit flüssigem Natrium eine Passivierung der Grenzfläche ein und es kommt nicht zu fortschreitenden Reaktionen [104]. Dieses Verhalten findet sich auch im hier gezeigten Grenzflächenexperiment NASICON/ NaCoO_2 wieder.

Die Co2p Spektren dieser Grenzfläche zeigen von Beginn an oxidisches Kobalt. Im Verlauf der Grenzfläche verschiebt sich die Hauptemission von ca. 781,5 eV in den ersten Schritten zu 779,5 eV in den letzten Schritten. Parallel zur Verschiebung der Co2p Hauptemission ändert sich die Satellitenstruktur der Emissionslinie (siehe Abschnitt 2.2.3 & 3.6.1). Zum Beginn des Experiments wird eine intensive Emission eines Co^{2+} zuzuordnenden Ladungstransfersatelliten nahe der Hauptemission detektiert. Mit fortschreitender Deposition sinkt die Intensität des Co^{2+} Satelliten, wobei zeitgleich ein Co^{3+} zuzuordnender Satellit bei höheren Bindungsenergien an Intensität gewinnt. Dieser Übergang von Co^{2+} dominierter Emission zu Co^{3+} dominierter Emission verursacht auch die Bindungsenergieverschiebung der Hauptemission. Da Co^{2+} Ionen tetraedrisch koordiniert innerhalb einer Verunreinigungsphase vorliegen, kommt es hier trotz niedrigerer Oxidationszahl zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zu Co^{3+} [40]. Für die weitestgehend identischen Emissionen der $\geq 4,8$ nm dicken NaCoO_2 Schichten ist kein Co^{2+} zu erkennen (klares Minimum zwischen Hauptemission und Co^{3+} Satellit). In diesem Bereich ist die Hauptemission leicht asymmetrisch hin zu höheren Bindungsenergien, was einen gewissen Anteil Co^{4+} symbolisiert, wie er in teilinterkalierten Schichtgitteroxiden nicht unüblich ist.

Mit beginnender Sputterdeposition von NaCoO_2 sinkt die Intensität der Na1s Photoemission ab. Dies widerspricht den natürlichen Erwartungen für die Abscheidung eines natriumhaltigeren Materials. Eine mögliche Erklärung ist der unvermeidbare Kontakt der Substratoberfläche mit dem Gasplasma während der Sputterdeposition. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit der materialographischen Technik der Ionenstrahlpräparation. Bei der Ionenstrahlpräparation gibt es ein winkelabhängiges, elementspezifisches Abtragsmaximum [190]. Leichte, schwach gebundene Elemente können somit aus Materialoberflächen selektiv herausgesputtert werden. Dies kann innerhalb des hier gezeigten Grenzflächenexperiments

prozessbedingt zu den geringen Natriumkonzentrationen zum Beginn des Experiments führen. Mit fortschreitender Deposition steigt die Intensität der Na1s Emission wieder an und die Bindungsenergie verschiebt sich zu geringeren Werten. Dieses Verhalten zeigt die langsame Ausbildung einer neuen natriumhaltigen Phase. Für Schichtdicken $\leq 2,4$ nm besitzen die Na1s Elektronen eine Bindungsenergie von ca. 1072 eV. Im 4,8 nm Schritt der Grenzfläche sinkt die Bindungsenergie um etwa 1 eV. Dieses Verhalten korreliert mit dem Übergang von Co^{2+} dominierter zu Co^{3+} dominierter Co2p Emission. Es ist davon auszugehen, dass in diesem Schritt erstmals eine Schichtgitteroxidstruktur vorliegt. Der folgende Bereich des (erweiterten) Grenzflächenexperiments zeigt einen sukzessiven Anstieg der Na1s Emission. In diesem Bereich liegt folglich ein teilinterkaliertes Na_xCoO_2 mit einem Gradienten des Interkalationsgrades vor. Im letzten dargestellten Spektrum ist eine für NaCoO_2 typische [31, 72], asymmetrische Na1s Emission zu erkennen. Aufgrund der unterschiedlichen möglichen Gitterpositionen für Natriumionen kommt es zu verschiedenen Bindungsenergien (siehe Abschnitt 2.2.3).

Auch in den O1s Spektren zeigt sich im ersten dargestellten Schritt bereits eine deutliche Veränderung der Emissionsstruktur. Die ursprünglich schwache Schulter zu höheren Bindungsenergien wird deutlich emissionsstärker. Nimmt man an, dass es sich bei diesen beiden Komponenten um Sauerstoff in Nachbarschaft von besetzten und unbesetzten Natrium Gitterplätzen handelt, dann zeigt dieses Verhalten eine Änderung des Natriumgehalts im spektroskopierten Bereich an. In der Na1s Emission ist klar ersichtlich, dass in den ersten Schritten des Grenzflächenexperiments ein wesentlich geringerer Natriumgehalt als vor dem Experiment vorliegt. Der sinkende Natriumgehalt kann mit der deutlicheren hochenergetischen Schulter der O1s Emission in Zusammenhang gebracht werden, somit wäre diese Komponente Sauerstoff in Nachbarschaft zu Natriumvakanzten zuzuordnen. Im folgenden Bereich der Grenzfläche $\geq 4,8$ nm zeigt sich eine Verschiebung der O1s Emission hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies kann mit einer Überlagerung des Photoelektronensignals von Substrat, Co^{2+} dominiertem Grenzflächenbereich und der Na_xCoO_2 Schicht verstanden werden. Im 4,8 nm Schritt wird eine O1s Bindungsenergie von 529,3 eV gemessen, wie sie typisch für Schichtgitteroxide des Kobalt ist [31, 40, 72, 74]. Für den erweiterten Grenzflächenbereich $\geq 4,8$ nm lässt sich keine signifikante Änderung der O1s Emission beobachten. Dies deckt sich mit der Interpretation eines teilinterkalierten Na_xCoO_2 mit einem Gradienten des Interkalationsgrades anhand der Na1s und Co2p Spektren. Neben der O1s Emission bei 532,3 eV kann man für die letzten Spektren die für NaCoO_2 charakteristische NaKLL Augerbande erkennen, welche bei hinreichendem Natriumgehalt der Schicht auftritt.

Die Untersuchung der Grenzfläche des NASICON Feststoffelektrolyts zum NaCoO_2 Kathodenmaterial zeigte vermutlich prozessbedingte so wie wahrscheinlich grundlegende Effekte. Als prozessbedingt ist die Natriumverarmung im Grenzflächenbereich, sowie die Änderung der chemischen Umgebung der MO_6 Zentralkationen anzusehen. Das Auftreten von Co^{2+} sowie der Gradient im Natriumgehalt sind hingegen grundlegende Probleme, welche teilweise auch für sehr dünne Schichten beobachtet wurden, die mittels PLD abgeschieden

wurden. Eine schematische Darstellung der NASICON/ NaCoO_2 Grenzfläche ist in Abbildung 54 gegeben. Der in Abbildung 54 schraffierte Reaktionsbereich an der unmittelbaren NASICON/ NaCoO_2 Grenzfläche ist in seiner Natur nicht vollständig verstanden. Die detektierte Bindungsenergieverschiebung der Elemente Zirkonium und Scandium sowie der hohe Anteil an Co^{2+} und die geringe Natriumkonzentration zeigen jedoch die grundlegende Präsenz eines Reaktionsbereichs. Vermutlich kam es zu einer Verschiebung der Elektronendichte an den Übergangsmetallkationen; möglicherweise aufgrund der geringen Natriumkonzentration im Grenzflächenbereich, dagegen spricht jedoch dass die Bindungsenergieverschiebung nicht in denselben Schritten wie die Natriumkonzentrationsänderung auftritt. Weiterhin denkbar sind Reduktionsvorgänge aufgrund der Natur des Depositionsprozesses, es können aber keine zusätzlichen Komponenten in der Zr3d Emission nachgewiesen werden. Die gezeigten Ergebnisse sprechen nicht gegen eine Verwendung von NASICON Feststoffelektrolyten als Substrat für Schichtgitteroxidkathodenmaterialien wie NaCoO_2 . Es kann davon ausgegangen werden, dass die Grenzfläche NASICON/ NaCoO_2 in dieser Form für Modellzellen nutzbar ist.

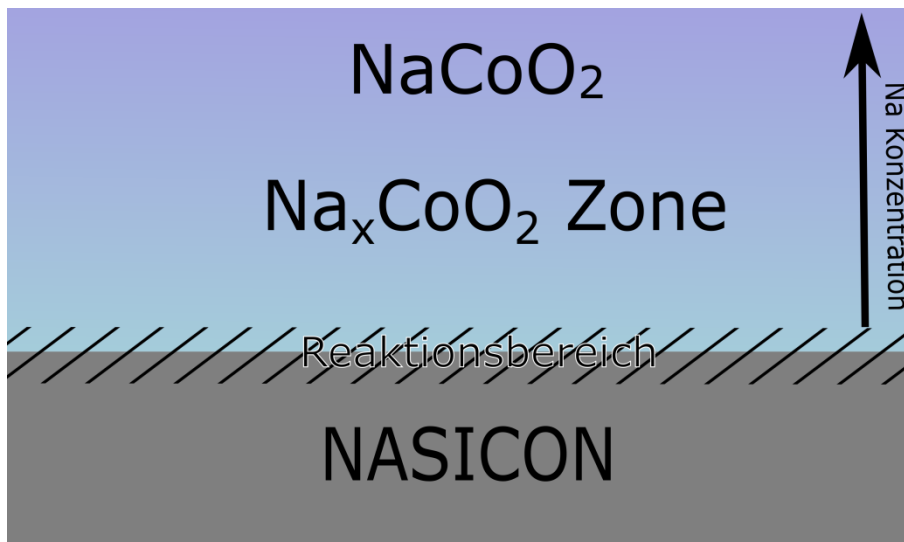


Abbildung 54: Schematische Darstellung der NASICON/ NaCoO_2 Grenzfläche. Im unmittelbaren Grenzflächenbereich (Schraffur) kommt es zu einer Änderung der Zr3d und Sc2p Bindungsenergie, weiterhin tritt Co^{2+} auf. Die genaue Natur dieser Reaktionsphase ist anhand des Experiments nicht vollständig geklärt (siehe Text). Im erweiterten Grenzflächenbereich zeigt sich eine Na_xCoO_2 Schicht mit einem Gradienten des Interkalationsgrades.

6 Eigenschaften von Schichtgitteroxidkathodenmaterial

6.1 Strukturelle Eigenschaften des untersuchten Dünnschichtkathodenmaterials

Alle operando XPS Versuche mit Modellzellen wurden mit NaCoO_2 Dünnschichtkathoden durchgeführt, welche von Philipp Kehne aus dem Fachgebiet „Dünne Schichten“ mittels PLD im DAISY-BAT abgeschieden wurden. Das Abscheiden von NaCoO_2 Schichten mittels PLD war im Fachgebiet „Dünne Schichten“ bereits vor Beginn dieser Arbeit ein etablierter Prozess [156]. Eine umfangreiche Charakterisierung der PLD Schichten unter dem Gesichtspunkt der Verwendung als Dünnschichtkathode wird in einer Dissertationsschrift von Philipp Kehne erfolgen. An dieser Stelle soll nur ein kurzer Einblick in die Charakterisierung der verwendeten Dünnschichtkathoden gegeben werden.

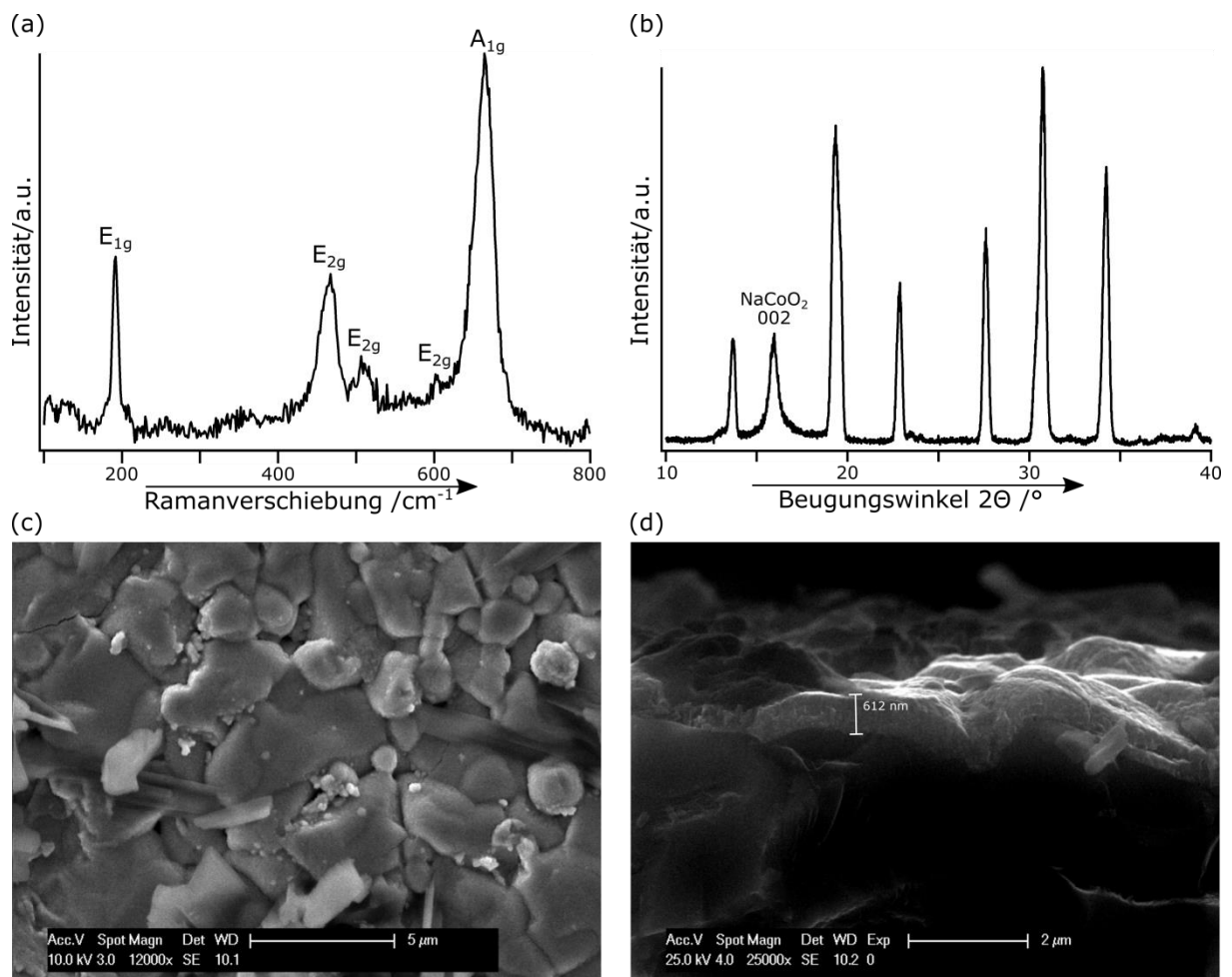


Abbildung 55: Charakterisierung der NaCoO_2 Dünnschichtkathoden, welche für operando XPS Versuche genutzt wurden. (a) Raman indiziert nach [22]; (b) XRD, nicht indizierte Reflexe entstammen dem NASICON Substrat; (c) REM Draufsicht; (d) REM Bruchkante mit Schichtdicke

Wie in Abschnitt 2.2.1 dargelegt, gibt es verschiedene Phasen für Na_xCoO_2 , welche sich auch in ihren elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Für die Unterscheidung der möglichen Na_xCoO_2 Phasen eignet sich die Ramanspektroskopie, eine Übersicht über mögliche Phasen wurde von Yang et al. publiziert [22]. Die hier genutzten Schichten auf Feststoffelektrolytsubstrat zeigen in Abbildung 55a eine Ramansignatur entsprechend der P2 Phase von Na_xCoO_2 (bei Yang et al. als γ -Phase bezeichnet). Es sind keine Signale von Fremdphasen zu detektieren.

Für die Untersuchung von kristallinen Feststoffen bietet die Röntgendiffraktometrie die Option, sowohl Kristallstruktur als auch Vorzugsorientierungen zu detektieren. Bei Na_xCoO_2 Dünnschichten auf kristallinen NASICON Substraten wird, aufgrund der geringen Oberflächenselektivität der XRD, sowohl das Substrat als auch die Kathodenschicht gemessen. Während die NASICON Keramik zahlreiche Reflexe zeigt, ist für die Kathodenschicht lediglich ein Reflex nennenswerter Intensität zu messen (siehe Abbildung 55b). Es handelt sich folglich um eine kristalline Schicht mit einer 002 Vorzugsorientierung. Verglichen mit den NASICON Reflexen ist der NaCoO_2 002 Reflex relativ breit. Die Reflexbreite deutet auf eine wenig kristalline Schicht oder nanoskalige Körner hin. Um kristallinere Schichten zu erhalten, ist es möglich, nach der PLD Deposition eine Wärmebehandlung durchzuführen. Dieses Verfahren wird mitunter auch für Na_xCoO_2 Schichten angewandt [156]. Eine Wärmebehandlung der PLD Schichten führte jedoch in allen Versuchen zu einer natriumoxidhaltigen Oberflächenschicht, was für oberflächensensitive Analyseverfahren wie die XPS inakzeptabel ist.

Abbildung 55 c & d zeigen REM Bilder genutzter Dünnschichtkathoden auf unpoliertem Feststoffelektrolyt. In der Draufsicht (Abbildung 55c) sind die einzelnen Körner des Dünnschichtkathodenmaterials klar zu erkennen. Es handelt sich nicht um ein nanoskaliges Gefüge, folglich ist die Reflexbreite im XRD auf die geringe Kristallinität der Schicht zurückzuführen. In den REM Untersuchungen zeigte sich eine homogene Schicht ohne größere Fehlstellen. Anhand elektronenmikroskopischer Bilder von Bruchkanten war es möglich, die Schichtdicke zu bestimmen. In Fall von unpolierten Substraten kam es zu gewissen Schwankungen der Schichtdicke von 600-750 nm, NaCoO_2 Filme auf polierten Substraten hatten konstantere Schichtdicken. Da die spezifischen Kapazitäten von Modellzellen (beispielsweise in Abbildung 38 Absatz 4.3) anhand der Kathodenschichtdicken berechnet wurden, ist für Zellen mit unpolierten Substraten mit einem entsprechendem Fehler für die spezifischen Kapazitäten zu rechnen.

6.2 Post-mortem XPS

Das übliche Verfahren zur Untersuchung teilinterkalierter Kathodenmaterialien mittels XPS ist die post-mortem Analyse [60, 61, 63, 70, 191]. Eine Probe des Kathodenmaterials wird dabei meist als Dünnschicht abgeschieden³⁷ und in einer Modellzelle mit Flüssigelektrolyt bis zum gewünschten Zellpotential geladen. Die teilgeladene Zelle kann unter Schutzgasatmosphäre zerlegt werden, die Dünnschichtkathode kann somit im geladenen Zustand entnommen und mittels XPS untersucht werden. Diese experimentelle Technik der Analyse von Kathodenoberflächen nach Zyklieren im Flüssigelektrolyt findet grundsätzlich auch Anwendung bei der Untersuchung von Reaktionsschichten an der Grenzfläche (SEI). Im Gegensatz zur SEI Analyse versucht man bei der post-mortem Untersuchung des Kathodenmaterials jedoch, Reaktionsschichten weitestgehend zu entfernen, da diese die Interpretation der spektralen Signatur des Kathodenmaterials erschweren.

Für die Analyse von Na_xCoO_2 wurde eine dünne Schicht Kathodenmaterial mittels PLD auf einer Titanfolie abgeschieden. Eine erste XPS Analyse der Schicht erfolgte nach Transfer im UHV System ohne Oberflächenkontamination. Um die Kontaminationen im folgenden so gering wie möglich zu halten, wurde eine Transferkammer genutzt. In der Glovebox wurde eine Modellzelle mit der NaCoO_2 Kathode, einem Flüssigelektrolyt (1M NaClO_4 in 45:45:10 EC/PC/DMC Mischung), Separator (Filterpapier Roth MN 615) und einer metallischen Natriumanode in einer Swagelockzelle zusammengesetzt. Nach einer Polarisation der Zelle bis auf 3,25 V wurde die Zelle in der Glovebox zerlegt und das Kathodenmaterial in DMC gewaschen, um Reste des Elektrolyten zu entfernen und die SEI Reaktionsschicht zwischen Kathode und Elektrolyt teilweise zu lösen. Der Transfer aus der Glovebox zum UHV System erfolgte unter Schutzgas in einer luftdichten Transferkammer. Auf diesem Wege war eine XPS Analyse des teilinterkalierten Kathodenmaterials mit bekanntem Zellpotential möglich.

Abbildung 56 zeigt die XPS Detailspektren der wichtigsten Kernniveaus einer Na_xCoO_2 Dünnschichtkathode vor und nach dem Polarisieren in Flüssigelektrolyt. Trotz Waschen der Kathode in DMC sind, wie zu erwarten, Überreste der Reaktionsschicht von Kathode und Flüssigelektrolyt (SEI) vorhanden. Mittels XPS konnten deutliche C1s und Cl2p Emissionen detektiert werden, welche der SEI zuzuordnen sind. An dieser Stelle soll kurz das Potential von post-mortem XPS Analysen von teilinterkaliertem Na_xCoO_2 Kathodenmaterial gezeigt werden, um die folgenden quasi operando Analysen besser einordnen zu können.

³⁷ Dünnschichtproben eignen sich für die Untersuchung des reinen Kathodenmaterials, da aufgrund der kurzen Alkalidiffusionswege keine Zusätze (Graphit, Elektrolyt, Bindemittel) zur Kathode erforderlich sind. Das Verfahren der post-mortem Analyse wird oftmals auch für kommerzielle Kompositkathoden zur Untersuchung der SEI Bildung genutzt.

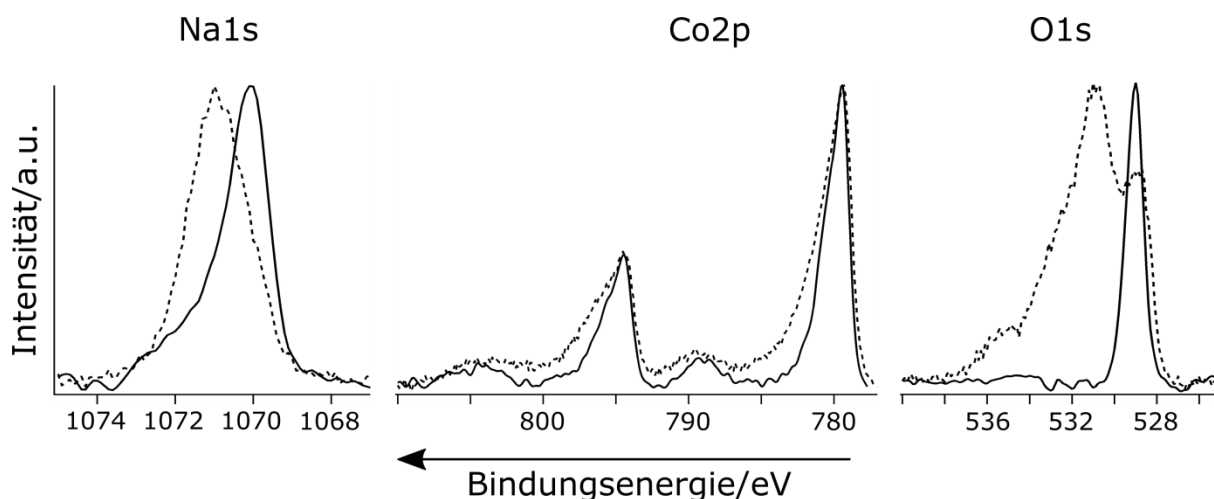


Abbildung 56: Kernniveauspektren einer NaCoO_2 Dünnschichtkathode vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der elektrochemischen Deinterkalation (3,25 V Potential vs. Natrium) in einer Swagelok Zelle. Aufgrund der auf der Kathodenoberfläche verbliebenen Reaktionsschicht zwischen Kathodenmaterial und Flüssigelektrolyt und der damit verbundenen Intensitätsveränderungen ist die Intensität aller Spektren normiert.

Im Na1s Spektrum ist eine Änderung der Emissionsform zu erkennen: Vor der Deinterkalation kann man eine asymmetrische, für Na_xCoO_2 charakteristische Emission erkennen. Nach der Polarisation ist eine breite symmetrische Na1s Komponente zu beobachten. Da mittels XPS auch deutliche Anteile von Chlor auf der Oberfläche detektiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Na1s Emission von Resten des Leitsalzes beeinflusst wird. Eine klare Analyse des Kathodenmaterials ist in diesem Fall aufgrund der SEI-Reste auf der Oberfläche nicht möglich.

Das Co2p Spektrum zeigt nach Deinterkalation im Flüssigelektrolyt eine deutlich breitere Emission mit einer klaren Schulter zu höheren Bindungsenergien. Diese Änderungen der XPS Signatur zeigen eine Änderung des Oxidationszustand des Übergangsmetalls an [40, 63, 70]. Während in hoch interkaliertem NaCoO_2 eine reine Co^{3+} Komponente zu erwarten ist, sollte ein geladenes Kathodenmaterial Na_xCoO_2 einen deutlichen Co^{4+} Anteil zeigen. Ein solches Verhalten kann hier beobachtet werden. Aufgrund des deutlichen SEI Anteils ist jedoch fragwürdig, ob das gemessene Spektrum repräsentativ für das Kathodenmaterial ist oder von den Oberflächenschichten dominiert wird. Teilweise zeigen Kathodenmaterialien schon Änderungen in der Co2p Emission nach bloßer Lagerung in Flüssigelektrolyt [192].

Für die intensitätsstärkste Sauerstoffemission O1s kann man nach der Polarisation in Flüssigelektrolyt eine komplexe Emission erkennen. Bei etwa 529 eV ist eine Sauerstoffkomponente zu sehen, welche wahrscheinlich die ursprüngliche Na_xCoO_2 Emission ist. Zu höheren Bindungsenergien ist hingegen eine vielkomponentige, intensitätsstärkere Emission der SEI Überreste zu erkennen. Aufgrund der Überlagerung der zahlreichen Beiträge ist eine Auswertung des Sauerstoffspektrums hinsichtlich des Volumenmaterials für die post-mortem Probe unsicher. Veröffentlichungen zur post-mortem XPS Analyse von Kathodenmaterialien erwähnen entweder die Problematik der wenig belastbaren Informationen aus dem O1s Spektrum [61] oder beschränken sich auf eine Diskussion ohne Sauerstoffspektren [70].

Zusammenfassend lässt sich zur post-mortem Analyse von Na_xCoO_2 sagen, dass eine XPS Untersuchung des geladenen Kathodenmaterials mit dieser experimentellen Technik möglich, aber schwierig und unsicher ist. Für das Na1s Spektrum ist eine Unterscheidung zwischen spektralen Beiträge der SEI und des Kathodenmaterials nicht möglich. Vermutlich ist die hohe Bindungsenergie und damit verbundene hohe Oberflächensensitivität des Na1s Niveaus hier ein zusätzliches Problem. Im Fall des Co2p Spektrums scheint eine Analyse recht gut möglich zu sein, es bleibt jedoch eine Unsicherheit aufgrund möglicher SEI Beiträge. Weitergehende Versuche mit Flüssigelektrolyt könnten diese Unsicherheit zumindest eingrenzen. Bei der Analyse des O1s Spektrums scheint eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen Kathodenmaterial und SEI nicht unmöglich, die detaillierte Auswertung des O1s Kernniveaus des Volumenmaterial ist allerdings ausgeschlossen.

6.3 Quasi operando XPS

Durch das in Abschnitt 4.4 beschriebene Verfahren des Assemblieren einer Feststoffzelle mit freiliegender Kathodenoberfläche im UHV System ist es möglich, das Schichtgitteroxiddkathodenmaterial NaCoO_2 während der elektrochemischen Deinterkalation mittels XPS zu untersuchen. Dieses experimentelle Verfahren ist im Journal Review of Scientific Instruments veröffentlicht [161]. Durch die vollständig im UHV stattfindende Präparation kann eine Kathodenmaterialoberfläche spektroskopiert werden, welche weitestgehend frei von Oberflächenschichten ist. Das Aufnehmen von XPS Daten während der elektrochemischen Deinterkalation, also ein operando Experiment ist dabei prinzipiell möglich. Da jedoch aus Gründen der Laborauslastung eine Ladegeschwindigkeit der Batterie genutzt wurde, bei welcher sich innerhalb der üblichen XPS Aquisitionszeiten das Zellpotential deutlich geändert hätte, wurde der Ladevorgang für die XPS Untersuchung angehalten. Es handelt sich somit um ein quasi operando Experiment. Das Ziel einer Korrelation von Zellpotential mit spektraler Signatur des teilinterkalierten Kathodenmaterials wurde mit diesem Ansatz erreicht. Im Folgenden werden die Entwicklungen der wesentlichen Emissionslinien während der Deinterkalation des Kathodenmaterials diskutiert. Alle hier dargestellten Spektren wurden im selben Versuch gesammelt. In zahlreichen weiteren Versuchen zeigte sich reproduzierbar dasselbe Verhalten.

Für die operando Versuche im DAISY-BAT wurde ausschließlich eine fokussierte, monochromatisierte Al- K_α Röntgenröhre genutzt³⁸. Da die $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Auger Emission von Natrium mit dem O1s Kernniveau überlagert ist (Abbildung 57a)³⁹, werden im Folgenden Differenzspektren gezeigt. Bei der Bildung der Differenzspektren wurde der konstante Abstand zwischen $\text{NaKL}_{23}\text{L}_{23}$ und KL_1L_{23} Auger, sowie deren konstantes Intensitätsverhältnis genutzt [193]. Sowohl Energiedifferenz als auch Intensitätsverhältnis waren aus einem

³⁸ Die alternativ zur Verfügung stehenden Strahlungsquellen Mg- K_α und He Gasentladungslampe waren nicht ausreichend fokussiert, so dass neben der Probe auch der Probenträger gemessen worden wäre. Bei Proben die zur Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II transferiert wurden, lag eine minimale Oberflächenkontamination durch Adsorbate vor. Aufgrund der höheren Oberflächensensitivität der SXPS Messungen am Synchrotron waren diese nicht belastbar.

³⁹ Bei Anregung mit der für Al- K_α charakteristischen Lichtenergie von 1486,6 eV

Referenzexperiment gut bekannt. Durch Aufdampfen einer reinen Natriumschicht aus einem Tiegel (wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben) auf einen Probenträger konnte ein kontaminationsfreies Referenzspektrum für Natrium aufgenommen werden. Durch die Daten des Referenzexperiments konnte auf Grundlage des gut von der O1s Emission separierten $\text{NaKL}_{23}\text{L}_{23}$ Augers ein $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Auger berechnet werden (Abbildung 57b). Für niedrige Interkalationsgrade war die $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Emission klar vom O1s Kernniveau getrennt, wodurch sich die Validität der angewandten Technik zur Datenauswertung überprüfen lässt. Nach Abzug des berechneten $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Augers ergab sich ein Spektrum, bei welchem die O1s Emission ausgewertet werden konnte (Abbildung 57c).

Grundsätzlich ist der Anteil des $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Augers auch auf Grundlage der verschiedenen Kernniveaus, z. B. Na1s oder Na2p berechenbar. Wie im Abschnitt 4.4.3 erwähnt, kam es in den Versuchen jedoch teilweise zu einer geringen Na_2CoO_3 Kontamination der Proben, was zu einer höheren Natriumkonzentration im unmittelbaren Oberflächenbereich führte. Aufgrund dieser Möglichkeit einer Abhängigkeit des relativen Natriumanteils von der Informationstiefe ist eine Berechnung auf Grundlage des $\text{NaKL}_{23}\text{L}_{23}$ Augers empfehlenswert.

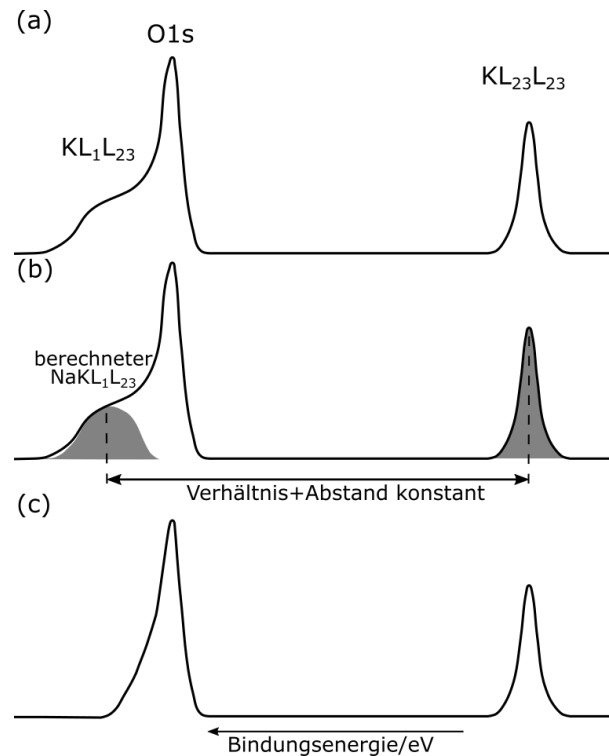


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Auswertung der O1s Kernniveaus: (a) gemessenes Spektrum mit Überlagerung von O1s und $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Auger; (b) Berechnung der $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Augerintensität basierend auf der Position und Intensität des $\text{NaKL}_{23}\text{L}_{23}$ Augers; (c) Spektrum ohne Beitrag des $\text{NaKL}_1\text{L}_{23}$ Augers.

In Abbildung 58 sind die wichtigsten Kernniveaus von Na_xCoO_2 , sowie Werte für die Zellspannung und das Natrium:Kobalt Verhältnis (Interkalationsgrad x) während des quasi operando Versuchs gezeigt. Da es bei dieser Form von Experiment nicht zu einer Dämpfung aufgrund von Adsorbaten kommt, sind die gezeigten Spektren nicht normiert. Die elektrochemische Deinterkalation ist anhand der Spektren deutlich zu erkennen, beispielsweise verliert die Na1s Emission kontinuierlich an Intensität. Für den

Zusammenhang von Interkalationsgrad und Zellspannung finden sich in der Literatur leicht unterschiedliche Angaben [7, 194-196], welche sich prinzipiell mit den hier ermittelten Werten decken. In der Na1s Emission kann mit steigendem Zellpotential eine Abnahme der Intensität beobachtet werden. In den Co2p und O1s Spektren, welche charakteristisch für das Schichtgitteroxid selbst sind, kommt es zu einer deutlichen Änderung der Emissionsform ohne signifikante Stöchiometrieänderung. Weiterhin ist in allen Kernniveaus eine parallele Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. In der folgenden Auswertung der Kernniveaus wird diese Bindungsenergieverschiebung nicht betrachtet werden. Die Diskussion der Bindungsenergieverschiebung erfolgt zusammen mit der Betrachtung des Valenzbandbereichs.

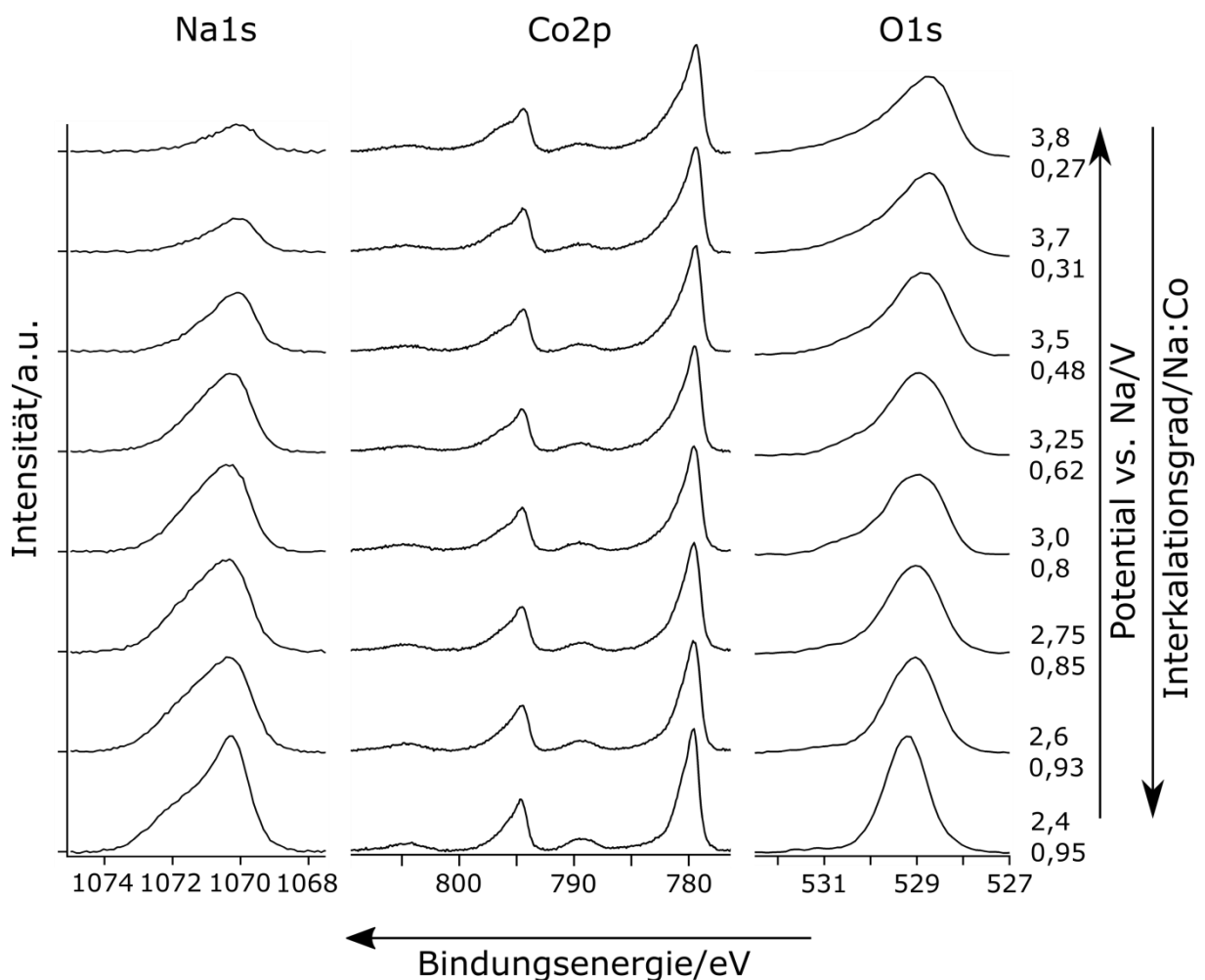


Abbildung 58: Kernniveauspektren einer NaCoO₂ Dünnschichtkathode während der elektrochemischen Deinterkalation in quasi operando Versuch. Beim hier gezeigten O1s Spektrum handelt es sich um ein Differenzspektrum auf Grundlage der NaKLL Emission. Die Angaben für den Interkalationsgrad beziehen sich auf die XPS Quantifizierung, eine Messgenauigkeit von $\pm 0,05$ ist anzunehmen. Die dargestellten Spektren sind nicht normiert.

6.3.1 Natrium

Die XPS Signatur von Natrium in den untersuchten Na_xCoO_2 Dünnschichtkathoden ist klar asymmetrisch, wie in der Literatur berichtet [31, 197]. Sowohl die Na1s als auch die Na2p Emission zeigen eine Hauptkomponente bei niedrigeren Bindungsenergien und eine intensitätsschwächere Nebenkomponekte bei höheren Bindungsenergien. Das Vorhandensein unterschiedlicher Natriumkomponenten im Photoemissionsspektrum wurde von Kroll mit den unterschiedlichen kristallographischen Positionen der Natriumionen im Schichtgitteroxid erklärt (siehe Abschnitt 2.2.3) [31]. Die Emission der flächenkoordinierten Natriumionen (Na_f) liegt laut Kroll etwa 1,5 eV höher in der Bindungsenergie, bezogen auf die Emission der kantenkoordinierten Natriumionen (Na_e). Die hier gemessene Energieseparation von 1,25 eV (siehe Abbildung 59a) liegt im selben Bereich wie der Literaturwert. Im Gegensatz zu den von Kroll untersuchten Einkristallproben zeigt die hier untersuchte Dünnschichtkathode keine so deutliche Änderung der Na1s oder Na2p Emission. Während hoch interkalierte Einkristalle (Natrium:Kobalt = 0,7) bei Kroll eine zweigeteilte Emission zweier gleich starker Komponenten zeigen, variiert das $\text{Na}_f\text{:Na}_e$ Verhältnis im hier dargestellten Experiment nur im Bereich von 0,25-0,5. Mit sinkendem Interkalationsgrad der untersuchten Dünnschichtkathode nimmt auch das $\text{Na}_f\text{:Na}_e$ Verhältnis ab. Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit den von Kroll gezeigten Einkristallspektren überein. Ein Vergleich der unterschiedlich oberflächensensitiven Na1s und Na2p Spektren zeigt in diesem Fall keinen deutlichen Unterschied⁴⁰. Mindestens im Bereich der ersten ~10 nm ist das $\text{Na}_f\text{:Na}_e$ Verhältnis des Kathodenmaterials folglich homogen. Die Unterschiede des absoluten $\text{Na}_f\text{:Na}_e$ Verhältnis zwischen Einkristallproben und Dünnschichtkathoden sind vermutlich auf die geringere Ionenmobilität in den hier untersuchten Proben zurückzuführen. Da die Proben keiner Wärmebehandlung nach der PLD Deposition unterzogen wurden⁴¹ handelt es sich um niedrig kristalline Proben, was eine geringe Ionenmobilität nach sich zieht [156]. Die von Kroll untersuchten Einkristallproben sind naturgemäß wesentlich kristalliner. Da in Batterien jedoch üblicherweise keine Einkristalle als Kathodenmaterial genutzt werden, sind die hier dargestellten Resultate repräsentativer für das Verhalten von Na_xCoO_2 als Kathodenmaterial. Abbildung 59b zeigt das $\text{Na}_f\text{:Na}_e$ Verhältnis in Abhängigkeit der Zellspannung, abgesehen vom ersten Datenpunkt ist dabei ein klarer Trend zu erkennen. Auch die visuelle Begutachtung der Na1s Emission bei 2,4 V Zellspannung in Abbildung 59a zeigt ein anderes Bild als alle anderen Na1s Spektren. Eine mögliche Erklärung für dieses auffällige spektrale Erscheinungsbild ist, dass die Verteilung der Natriumionen im Untersuchungsbereich der XPS unmittelbar nach der PLD Abscheidung noch recht gleichgewichtsfern ist. Mit Beginn des Ladeprozess der Batterie kommt es zu einer Bewegung der Natriumionen und einer Anpassung der Nahordnung. Es ist davon auszugehen, dass diese Ionenbewegung zu einer thermodynamisch günstigeren Anordnung der Natriumionen im Kathodenmaterial führt.

⁴⁰ Die Zuordnung verschiedener Natriumkomponenten im Na2p Spektrum ist aufgrund der wesentlich geringeren Intensität unsicherer als im Na1s Spektrum. Es ist allerdings zweifelsfrei immer eine asymmetrische Emission mit einer weniger intensiven Komponente bei höheren Bindungsenergien auszumachen.

⁴¹ Eine Wärmebehandlung nach der PLD Deposition führte reproduzierbar zu einer natriumoxidhaltigen Oberflächenschicht, welche für XPS Untersuchungen unerwünscht ist.

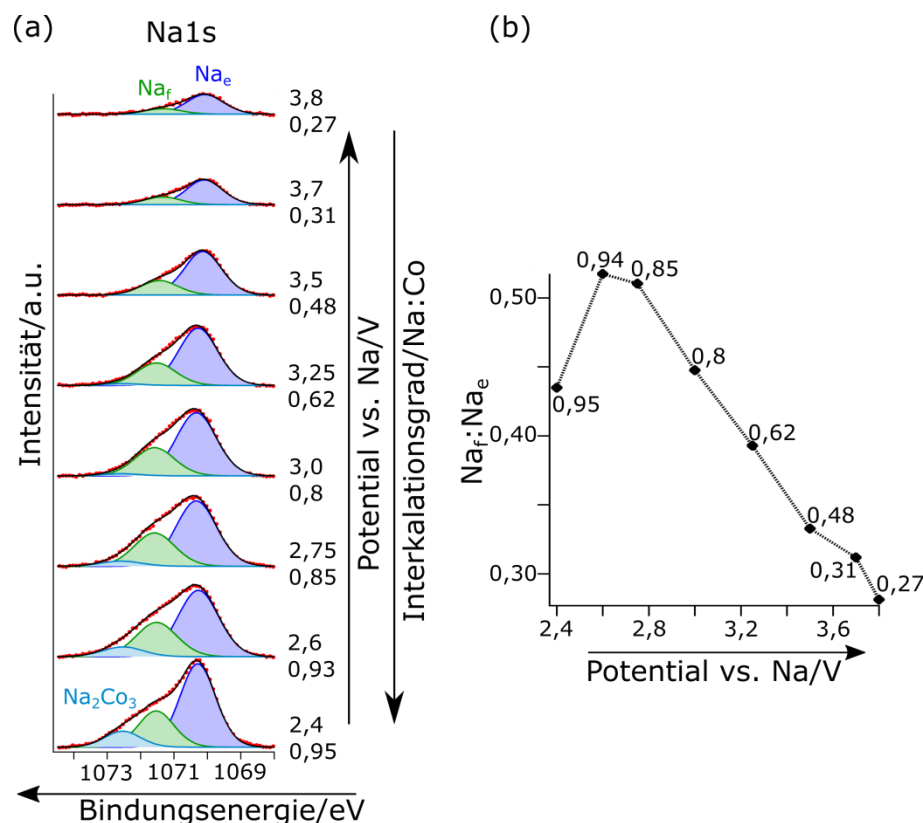


Abbildung 59: (a) Na1s Detailspektren mit einzelnen Komponenten konstanter Halbwertsbreiten (b) Verlauf des Na_f:Na_e Verhältnis in Abhängigkeit der Zellspannung. Mittels XPS ermittelte Interkalationsgrade sind an den Datenpunkten gegeben. Die gezeigte Linie ist lediglich als Blickführung zu verstehen.

Neben den diskutierten Komponenten der unterschiedlichen Natriumpositionen im Schichtgitteroxid ist im Na1s Spektrum eine weitere Komponente bei etwa 1072,5 eV zu erkennen. Es handelt sich dabei um die Emission der Na₂CO₃ Verunreinigung auf der Probenoberfläche (siehe Abschnitt 4.4.3). Die Zuordnung dieser Komponente ergibt sich aus der Korrelation des Vorhandenseins der Karbonat Spezies im C1s Spektrum mit der Intensität dieser Natriumkomponente. Bei höheren Zellpotentialen sinkt der Anteil der Na1s Komponente bei 1072,5 eV Bindungsenergie zur Na1s Emission, entsprechend der später diskutierten Zersetzung der Karbonat Komponente.

6.3.2 Kobalt

Die Emissionsstruktur des Co2p Kernniveaus ist komplex und reich an spektralen Komponenten. Grundlage der Analyse der operando Daten zu Na_xCoO₂ in dieser Arbeit war die detaillierte Analyse des Co2p Kernniveaus von LiCoO₂ durch David Enslin [40] (siehe auch Abschnitt 2.2.3 dieser Arbeit). Alle spektralen Komponenten der Co2p Linie sind Spin-Band aufgespalten in eine Co2p_{3/2} und eine Co2p_{1/2} Komponente. In der Diskussion zur Entwicklung des Spektrums wird, wenn nicht explizit anders erwähnt, lediglich auf die Hauptkomponente Co2p_{3/2} eingegangen.

Für hoch interkaliertes Na_xCoO₂ zeigt sich eine Co2p Emission, wie sie charakteristisch für Co³⁺ dominierte Schichtgitteroxide ist. Ein Vergleich mit gesputtertem LiCoO₂ zeigt keine

Unterschiede im Co2p Spektrum. Die Hauptkomponente der Co2p Emission liegt für eine ungeladene Na_xCoO_2 Kathode bei 779,6 eV. Dieser Wert deckt sich mit üblichen Bindungsenergiwerten verschiedener Co^{3+} haltiger Kobaltoxide [40, 62, 72, 198, 199]. Klar separiert von der Hauptemission kann man einen deutlichen Ladungstransfersatelliten der Co^{3+} Kationen erkennen. Galakhov et al. sehen für stöchiometrisches NaCoO_2 und LiCoO_2 identische Co2p Spektren [34]. Die Hauptemission wird von ihnen einer Endzustandskonfiguration $\text{Co}2p^53d^7\bar{L}$ zugeordnet. Ein um 9,5 eV höher gelegener Satellit ist laut den Autoren die Summe der $\text{Co}2p^53d^6$ und $\text{Co}2p^53d^8\bar{L}^2$ Konfigurationen. Die von Galakhov et al. angegebenen Elektronenkonfigurationen deuten bereits auf einen gewissen kovalenten Anteil der Bindung zwischen Kobalt und Sauerstoff im Schichtgitteroxid hin. In einer weiteren Arbeit zu LiCoO_2 haben Mesilov et al. verschieden deformierte Proben mittels XPS und XAS untersucht und jeweils ähnliche Spektren gemessen [71]. In einer Simulation für Co^{3+} in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung mit derselben Elektronenkonfiguration wie bei Galakhov et al. zeigte sich zusätzlich eine Schulter zu höheren Bindungsenergien an der Hauptkomponente. Bezogen auf das hier gemessene Co2p Spektrum vor der elektrochemischen Deinterkalation lässt sich sagen, dass die Emission einen Kobalt Oxidationszustand von Co^{3+} anzeigt. Dies wird insbesondere anhand des klar separierten Co^{3+} Ladungstransfersatelliten deutlich. Die Asymmetrie der Hauptlinie wird hier durch die Sauerstoffumgebung der Kobaltkationen und die starke Hybridisierung zwischen Co^{3+} und O^{2-} hervorgerufen.

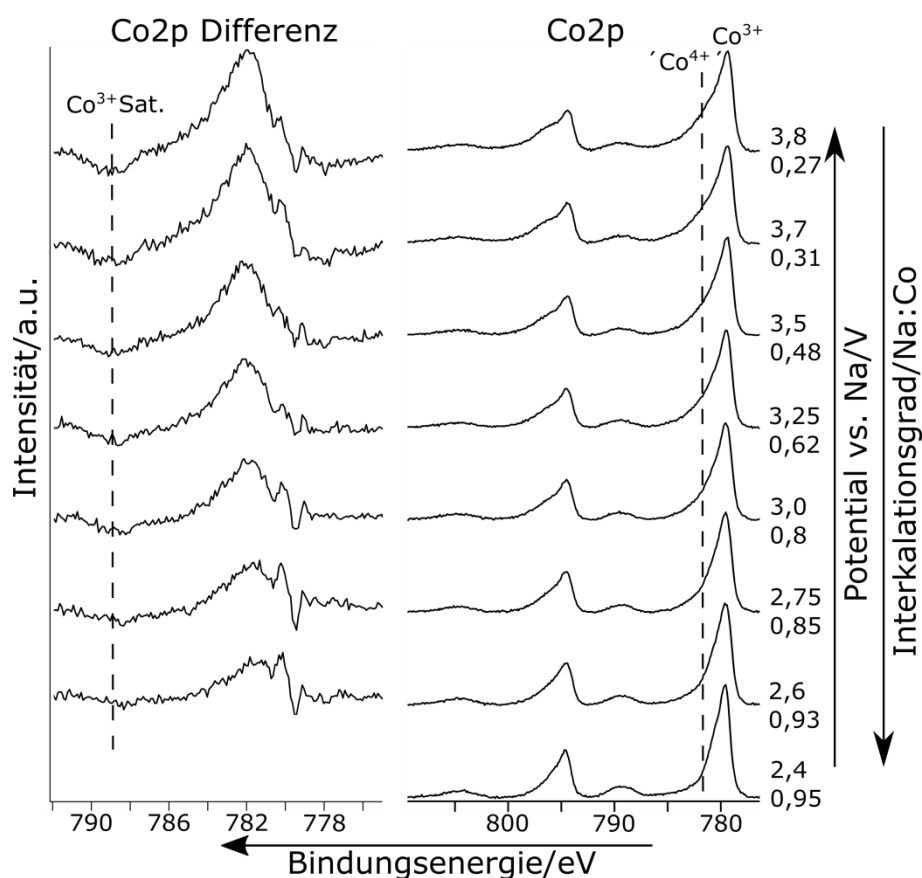


Abbildung 60: XPS Detailspektren der Co2p Emission sowie Differenzspektren zwischen dem jeweiligen Na_xCoO_2 Deinterkalationsschritt und nicht deinterkaliertem Ausgangsmaterial. Die dargestellten Spektren sind nicht normiert.

In Abbildung 60 ist die Entwicklung der Co2p Emission einer Na_xCoO_2 Dünnschichtkathode während des Ladevorgangs dargestellt. Sowohl in den reinen Co2p Spektren als auch in den Differenzspektren ist eine Änderung der Emissionsform zu erkennen. Die Co2p Hauptkomponente entwickelt mit der Deinterkalation eine Schulter hin zu höheren Bindungsenergien bei etwa 782 eV. Der Ladungstransfersatellit bei 789,3 eV wird kontinuierlich schwächer in der Intensität. Ein in der Literatur mitunter beobachteter Ladungstransfersatellit bei ~ 785-786 eV [40, 62, 200] ist im hier gezeigten Versuch nicht zu erkennen. Eine solche Satellitenemission wäre Co^{2+} Ionen zuzuordnen, welche bei der Degradation von Schichtgitteroxiden entstehen können. Für höhere Zellpotentiale und damit verbundene stärker deinterkalierte Proben kann man in den Co2p Spektren von Na_xCoO_2 mitunter einen deutlichen Unterschied in der Emissionsform der $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Komponente erkennen. Solche Effekte sind in Übergangsmetallspektren nichts Ungewöhnliches und werden in Grundlagenbüchern behandelt [201]. Das hier zu beobachtende Phänomen einer deutlicheren hochenergetischen Emissionsschulter im $\text{Co}2p_{1/2}$ Spektrum wurde ebenfalls von Kroll an Na_xCoO_2 Einkristallen gemessen, jedoch in der Auswertung nicht weiter erwähnt [31].

XPS Untersuchungen zu Na_xCoO_2 und dem eng verwandten Li_xCoO_2 zeigen für deinterkalierte Proben ein ähnliches Verhalten, wenn auch üblicherweise mit weniger klaren Spektren [31, 62, 63, 70]. Analog zur klassischen Interpretation des Redoxprozess in diesen Materialien wird die Änderung der XPS Emission bei Deinterkalation als $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ Übergang interpretiert. Die entstehende Komponente bei etwa 782 eV wird dabei dem Co^{4+} zugeordnet, wohingegen der schwächer werdende Ladungstransfersatellit dem Co^{3+} zugeordnet wird (siehe Abschnitt 2.2.3) [31, 62, 63, 70]. In seiner Arbeit an Einkristallen weist Kroll bereits darauf hin, dass eine solche Interpretation stark vereinfacht ist [31]. Deutlich wird dies insbesondere bei den stark deinterkalierten Na_xCoO_2 Proben: Bei einem Interkalationsgrad $x \approx 0,3$ sollte der Hauptteil der Kobaltkationen im Na_xCoO_2 im Co^{4+} Oxidationszustand vorliegen. Im Spektrum sieht man hingegen weiterhin eine Hauptkomponente bei nahezu unveränderten Bindungsenergien welche üblicherweise Co^{3+} zugeordnet wird. Die als Co^{4+} interpretierte Komponente ist auch bei stark deinterkalierten Proben lediglich eine Schulter zu höheren Bindungsenergien.

Die relativ geringe Änderung der Co2p Emissionsform deutet auf eine unvollständige Umwandlung des Co³⁺ in Co⁴⁺ hin. Da in der klassischen Übergangsmetallchemie lediglich die Oxidationszustände Co²⁺ und Co³⁺ als stabil angesehen werden, ist das nicht Vorhandensein einer Co⁴⁺ dominierten Emission hier wenig verwunderlich. Aufgrund der Zellspannung und der XPS Stöchiometrie kann jedoch auf ein stark deinterkaliertes System geschlossen werden. Denkbare Prozesse sind nun zum einen, ein zum Co³⁺/Co⁴⁺ Redoxprozess alternativer Ladungsausgleichmechanismus, zum anderen eine starke Hybridisierung der Ladungsträger innerhalb der Kobaltoxidebenen. Ein alternativer Ladungsausgleich wäre beispielsweise ein Sauerstoffverlust des Systems, es würden somit Natriumkationen und Sauerstoffanionen entnommen, welche an der Probenoberfläche Natriumoxid bilden können.



Dieser Reaktionsmechanismus würde in einer Degradation des Kathodenmaterials resultieren und ist nicht erstrebenswert. Da im hier gezeigten Versuch innerhalb des elektrochemisch stabilen Bereichs von NaCoO₂ gearbeitet wurde, ist ein solches Verhalten nicht zu erwarten. Weiterhin war ein Entladen der gezeigten Modellzelle nach dem operando XPS Versuch möglich, was gegen eine Degradation des Kathodenmaterials spricht.

Bereits für den voll interkalierten Ausgangszustand des Materials geben Galakhov et al. die elektronische Konfiguration im Endzustand mit Co2p⁵3d⁷L an [34]. Das Vorhandensein eines Ligandenlochs in der Hauptkonfiguration der Valenzelektronen ist ein Zeichen für eine starke Hybridisierung zwischen Kobalt und Sauerstoff. Die Beibehaltung der Nomenklatur eines Ligandenlochs verdeutlicht jedoch die weiterhin primär ionische Natur der Bindung. Kroll et al. haben in Simulationsrechnungen am CoO₆ Cluster ebenfalls eine starke Hybridisierung der ionischen Kobalt-Sauerstoff Bindung gezeigt [41]. Mit der weiteren Oxidation des Übergangsmetallkations kommt es zu einer stärkeren Anziehung der negativ geladenen Liganden, was zu einem stärkeren Überlappen der Valenzorbitale oder zu einer höheren Zahl an Ligandenlöchern führt. Ein solches Verhalten wurde in Berechnungen für CoO₆ Cluster mit Co⁴⁺ Zentralkation ebenfalls gezeigt [41]. Die Berechnungen von Mesilov et al. zu Co³⁺ Ionen in oktaedrischer Sauerstoffkoordination beziehen ebenfalls einen Ladungstransfer zwischen Ligand und Zentralion mit ein und zeigen im Co2p Spektrum eine Schulter zu höheren Bindungsenergien [71]. Alle erwähnten Arbeiten verbindet, dass in Na_xCoO₂ und Li_xCoO₂ nicht von einer rein ionischen Bindung zwischen Co³⁺/Co⁴⁺ und O²⁻ ausgegangen werden kann. Treffender ist das Bild von innerhalb der CoO₆ Oktaeder teilweise delokalisierten (hybridisierten) Elektronen, welche bedingt durch Coulombwechselwirkungen mit den angrenzenden Natriumionen teilweise innerhalb der CoO₂ Ebenen lokalisiert sind. Die Delokalisation der Elektronen innerhalb der CoO₆ Oktaeder verhindert bei der Deinterkalation des Kathodenmaterials das Entstehen isolierter Co⁴⁺ Kationen, weshalb sich die Form des Co2p Spektrum während des Ladeversuchs nicht umkehrt. Da die Co2p Emissionsform stark von der Umgebung des Co^{x+} Kations abhängig ist, muss davon ausgegangen werden, dass nicht nur das Entfernen von Natriumionen, sondern auch die trigonale Verzerrung der CoO₆ Einheiten (siehe Abschnitt 2.2.2) einen Einfluss auf die Co2p

Emission hat. Aufgrund der Überlagerung von Kobaltoxidation und Änderung der lokalen Umgebung des emittierenden Kobaltions ist es möglich, dass die Co2p Emissionsform sich trotz deutlicher Änderung der Ladungsdichte nicht stark ändert.

Die hier spektroskopisch beobachtete, unvollständige Oxidation des Kobalt bei der Deinterkalation deckt sich mit Literaturdaten zum Valenzzustand von Kobalt in Schichtgitteroxiden [202]. Karppinen et al. haben sowohl für $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ als auch für $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ Proben den Oxidationszustand von Kobalt mittels nasschemischer Titration bestimmt. Die Valenz von Kobalt ändert sich laut den Autoren für Interkalationsgrade $x < 0,5$ nicht, in der Publikation ist von einer Kobaltvalenz von 3,4 - 3,5 die Rede [202]. Karppinen et al. stellen die Hypothese auf, dass bei starker Deinterkalation des Kathodenmaterials ein Ladungsausgleich durch Sauerstoffverlust einsetzt (äquivalent zum oben genannten Prozess der Bildung von Natriumoxid). Ein solches Verhalten trat im operando XPS Versuch nicht auf. Das Bild eines klassischen Valenzzustands für ein Übergangsmetall stößt aufgrund der starken Kobalt-Sauerstoff Hybridisierung in diesem System an Grenzen. Im Gegensatz zur von Karppinen et al. gezeigten nasschemischen Analyse zeigt die operando XPS Untersuchung auch für Interkalationsgrade $x < 0,5$ deutliche Änderungen im Co2p Spektrum. Es ist somit davon auszugehen, dass sich die Ladungsdichte innerhalb der CoO_6 Oktaeder, welche die Co2p Emission beeinflusst, über den gesamten Interkalationsbereich ändert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass während der elektrochemischen Deinterkalation von Na_xCoO_2 innerhalb der XPS eine klare Änderung der Co2p Emission zu erkennen ist. Im gesamten betrachteten Potentialbereich zeigt sich eine stetige Änderung der Co2p Emission. In Differenzspektren ist deutlich eine breite neue Emission, sowie eine Abnahme des Co^{3+} Ladungstransfersatelliten zu erkennen. Aufgrund der Komplexität der Co2p Emission in der XPS ist eine Entfaltung der Spektren nicht sicher möglich, weshalb auch das $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ Verhältnis nicht quantifiziert werden kann. Die Komplexität der Co2p Emission zeigt jedoch Hybridisierungseffekte zwischen Kobalt und Sauerstoff an, weshalb das Bild von klassischen Oxidationszuständen in diesem System nicht angebracht ist.

6.3.3 Sauerstoff

Die O1s Photoemission des Kathodenmaterials Na_xCoO_2 zeigt für den ungeladenen Zustand eine nahezu symmetrische Form bei etwa 529 eV Bindungsenergie. Einkomponentige Sauerstoffemissionen bei dieser Bindungsenergie sind typisch für Schichtgitteroxiddkathoden wie Na_xCoO_2 [40, 203]. Klassischerweise werden Schichtgitteroxide als kubisch dichtestes Gitter von Sauerstoffionen beschrieben, in dessen Oktaederlücken verschiedene Kationen eingelagert sind [204]. Aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativität von Sauerstoff und Kobalt wird für LiCoO_2 und NaCoO_2 meist von einer vornehmlich ionischen Bindung ausgegangen. In Abbildung 61 wird die Gittersauerstoffkomponente deshalb als O^{2-} bezeichnet. Anhand der zum Beginn des Versuchs detektierten Karbonatverunreinigung auf der Probenoberfläche wäre ein Beitrag dieser zum O1s Spektrum denkbar. Eine typische Bindungsenergie für Na_2CO_3 im O1s Spektrum ist 531,5 eV [205]. In diesem Bereich ist bei

der ungeladenen Probe keine nennenswerte Emission zu erkennen. Die Differenz zum NaIs Spektrum in welchem die Na_2CO_3 Komponente gut zu erkennen ist, begründet sich durch die bindungsenergieabhängige Oberflächensensitivität der XPS.

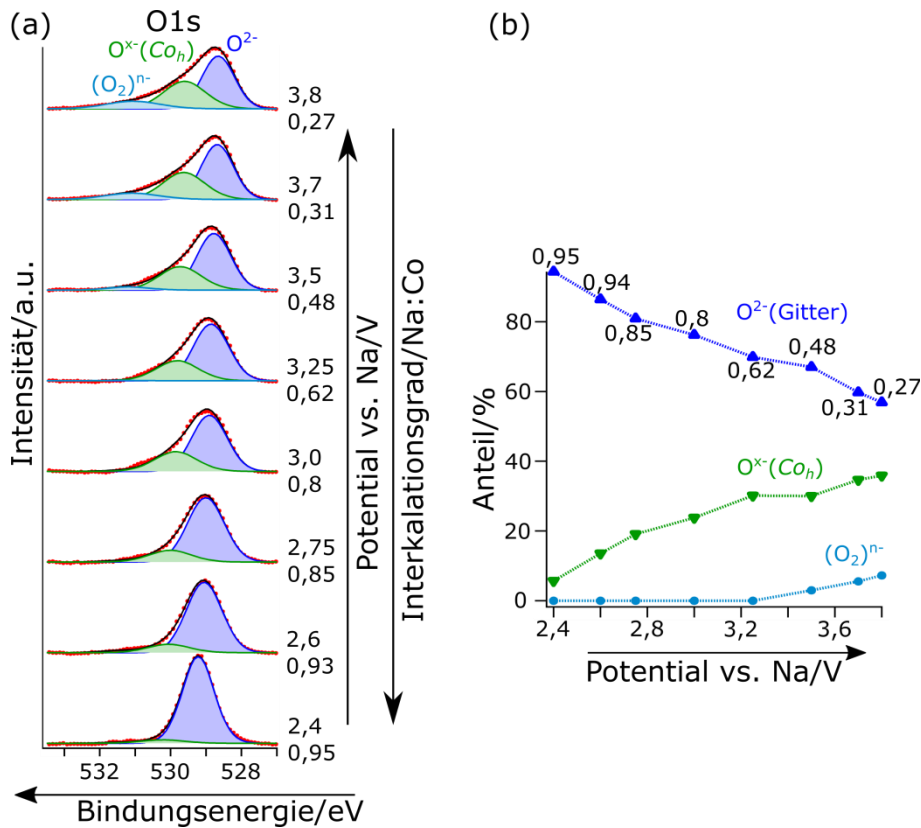


Abbildung 61: (a) XPS Detailspektren der O1s Emission nach Abzug der berechneten $\text{NaKL}_{1\text{L}_{23}}$ Augeremission mit Anpassung durch Komponenten konstanter Halbwertsbreite; Die dargestellten Spektren sind nicht normiert. (b) Verlauf der relativen Intensität der verschiedenen Sauerstoffkomponenten während der Deinterkalation.

Mit beginnender Deinterkalation der Na_xCoO_2 Kathodenschicht bildet das Sauerstoffspektrum eine deutliche Schulter zu höheren Bindungsenergien aus. Durch Entfaltung der Spektren zeigt sich für Zellspannungen $> 3,25$ V, dass zusätzlich zur ursprünglich vorhandenen Gittersauerstoffkomponente zwei weitere Komponenten vorliegen. Die Differenz der Bindungsenergien zur Hauptkomponente beträgt dabei etwa 1 bzw. 2,5 eV. Aufgrund des vollständig im UHV durchgeführten Experiments ist davon auszugehen, dass im Verlauf des Experiments keine Verunreinigungen auf die Probenoberfläche gelangen. Das Entstehen zusätzlicher Komponenten im O1s Spektrum kann somit klar auf eine Veränderung des Kathodenmaterials während des Experiments zurückgeführt werden. Denkbar ist zum einen eine Degradation des Kathodenmaterials (zerfall in Kobalt- und Natriumoxide bzw. Hydroxide), zum anderen eine Beeinflussung des Sauerstoffs durch den Deinterkalationsprozess. Eine Degradation des Kathodenmaterials erscheint unwahrscheinlich, da wie bereits erwähnt im reversiblen Potentialbereich des Na_xCoO_2 Aktivmaterials gearbeitet wurde und ein Entladen der Batterie nach dem Experiment möglich

war⁴². Aus Versuchen zum Überladen des verwandten Schichtgitteroxidkathodenmaterials LiCoO_2 ist weiterhin bekannt, dass sich Co_3O_4 als typisches Degradationsprodukt bildet [74, 206]. Eine Bildung von Co_3O_4 wäre im $\text{Co}2p$ Spektrum anhand des Co^{2+} Satelliten zu erkennen und tritt während der operando XPS Untersuchung von Na_xCoO_2 nicht auf.

Anhand der in Abbildung 61 gezeigten spektralen Entwicklung der $\text{O}1s$ Photoemission von Na_xCoO_2 während des Ladevorgangs kann die Einbindung des Sauerstoffs in die Deinterkalationsreaktion untersucht werden. Mit Beginn der Deinterkalation ist eine Komponente bei etwa 530 eV zu erkennen. Diese Komponente kann der, am $\text{Co}2p$ Spektrum beobachteten, verstärkten Hybridisierung zwischen Kobalt und Sauerstoff zugeordnet werden. Es ist davon auszugehen, dass eine Verschiebung der relativen Elektronendichte im CoO_6 Oktaeder hin zum Kobalt zu einer höheren $\text{O}1s$ Bindungsenergie führt. Ein solcher kovalenter Bindungsanteil kann auch als Ligandenloch in der Elektronenkonfiguration ausgedrückt werden (siehe Abschnitt 2.2.2) und wurde in Simulationsrechnungen postuliert [41, 71]. Im $\text{Co}2p$ Spektrum sorgt dieses Verhalten für die geringe beobachtete Änderung der Emissionsform (siehe Abschnitt 6.3.2). Die während der Deinterkalation kontinuierlich zunehmende Intensität der $\text{O}^{x-}(\text{Co}_h)$ Komponente zeigt eine mit der Deinterkalation steigende Überlappung der Kobalt- und Sauerstofforbitale an, wie bereits im letzten Abschnitt anhand der $\text{Co}2p$ Spektren diskutiert. Für Zellpotentiale $> 3,25$ V tritt, zusätzlich zur diskutierten hybridisierungsinduzierten Komponente, eine weitere hochenergetische Emission auf. Anhand der Bindungsenergie dieser Komponente von etwa 531,5 eV erscheint eine peroxidartige Sauerstoffkomponente wahrscheinlich. Bei Peroxiden kommt es zu einer stärkeren Interaktion der einzelnen Sauerstoffatome untereinander, so dass Sauerstoff mit einer Oxidationszahl von -1 in Form des O_2^{2-} Anions stabilisiert wird [207]. Im hier gezeigten Experiment erscheint eine klare Oxidationszahl aufgrund der Einbindung in ein Kristallgitter mit teilweise delokalisierten Elektronen ungesichert, weshalb die Bezeichnung O_2^{n-} genutzt wird. Für eine peroxidische Sauerstoffkomponente spricht weiterhin die Sauerstoff K-Kante des Röntgenabsorptionsspektrums. Alternativ könnte die Emission bei Bindungsenergien von 531-532 eV auch durch Hydroxide verursacht werden, da die beobachtete Komponente jedoch klar potentialabhängig auftrat erscheint dies unwahrscheinlich.

Im klassischen Bild von Interkalationselektroden ist eine Sauerstoffoxidation immer mit irreversiblen elektrochemischen Prozessen verknüpft. Goodenough und Kim sprechen davon, dass eine Anionenoxidation zu einer Degradation des Kathodenmaterials führt [208]. In der Literatur finden sich trotzdem verschiedene Studien zu Sauerstoffoxidation in Li_xCoO_2 , teilweise auch im reversiblen Potentialbereich [60, 61, 63, 209]. Da sich die Arbeiten zu Li_xCoO_2 auf post-mortem Untersuchungen nach Deinterkalation in Flüssigelektrolyt stützen, ist die Auswertung der $\text{O}1s$ Emissionen schwierig und unsicher. Dupin et al. sprechen dies in einer der frühesten Publikationen zu diesem Analyseverfahren auch direkt an [60]. In keiner XPS Untersuchung zu Li_xCoO_2 konnte der Prozess der Sauerstoffoxidation detaillierter

⁴² Das Entladen fand nach dem hier gezeigten operando Versuch statt. Die hier gezeigte Probe wurde dabei in die Glovebox transferiert und in eine Swagelokzelle eingebaut. Die Entladekurve dieser Probe findet sich im Anhang 2.

untersucht und mit der Kobalt-Sauerstoff Hybridisierung in Verbindung gebracht werden. Für deinterkaliertes Na_xCoO_2 ist lediglich eine post-mortem Untersuchung zum Sauerstoff Kernniveau vorhanden. Wang et al. sehen eine Sauerstoffkomponente bei etwa 530 eV welche sie peroxidischem Sauerstoff zuordnen (O_2^{2-}) [210]. Da auch in dieser Arbeit Proben mit Oberflächenschichten untersucht wurden, ist eine detaillierte Unterscheidung der oxidierten Sauerstoffkomponenten nicht zu erwarten. Die gezeigten O1s Spektren für deinterkaliertes Na_xCoO_2 sind jedoch qualitativ in Übereinstimmung mit der hier gezeigten operando Untersuchung.

Anhand der O1s Spektren ist eine teilweise Oxidation der Sauerstoffanionen während der Deinterkalation von Na_xCoO_2 klar zu erkennen. Im Rahmen der Literaturdaten zur Sauerstoffoxidation ist dieses Verhalten nicht völlig unerwartet. Eine so deutliche Änderung der O1s Emission schon bei recht geringen Zellpotentialen/Deinterkalationsgraden konnte allerdings zuvor nicht so beobachtet werden. Anhand der operando XPS Messungen kann zwischen zwei Arten von Sauerstoffoxidation unterschieden werden: Schon im Bereich relativ geringer Zellpotentiale kommt es zu einer Verschiebung der Elektronendichte in den CoO_6 Oktaedern in Nachbarschaft zu Natriumvakanzten. Aufgrund der geringeren Ladungsdichte am Sauerstoff erscheint eine Sauerstoffspezies ($\text{O}^{\times}(\text{Co}_h)$ in Abbildung 61) in der Kernniveaumission bei höheren Bindungsenergien. Höhere Zellpotentiale führen zur Bildung von Sauerstoff-Sauerstoff Bindungen, welche die Anionenoxidation stabilisieren. Denkbar ist, dass es immer dann zur Ausbildung einer peroxidartigen Komponente kommt, wenn zwei Natriumvakanzten in direkter Nachbarschaft vorliegen. Ein solches Verhalten ist aufgrund der Coulombinteraktionen der Natriumionen und deren Beweglichkeit innerhalb des Schichtgitteroxids erst für Interkalationsgrade $< 0,5$ zu erwarten. Die Hypothese eines solchen Verhaltes müsste in folgenden Arbeiten weiter geprüft werden.

Eine relativ neue Art von Kathodenmaterialien sind überstöchiometrische Alkaliinterkalationsmaterialien [211-213]. Die meisten Materialien dieser Art sind Schichtgitteroxide, bei denen ein gewisser Teil der Übergangsmetallkationen durch Alkaliionen ersetzt wurde. Die Ladungskompensation in dieser Materialklasse ist noch zum Teil unverstanden, es wird allerdings häufig ein Anionenredoxprozess diskutiert [211, 214, 215]. Interessant ist, dass die elektrochemischen Eigenschaften dieser Materialien stark abhängig vom verwendeten Übergangsmetall sind [211]. Die Kombination aus ausgeprägten Anionenredoxreaktionen und deutlichem Einfluss der verwendeten Übergangsmetalle lassen darauf schließen, dass eine starke Übergangsmetall-Sauerstoff Hybridisierung vorliegt. Parallelen zwischen dem hier untersuchten Na_xCoO_2 und überstöchiometrischen Schichtgitteroxidkathodenmaterialien erscheinen nicht unwahrscheinlich, müssten jedoch anhand weitergehender Experimente untersucht werden.

6.3.4 Kohlenstoff

Trotz der ausschließlich im UHV System stattfindenden Prozessierung der Modellzelle kommt es auf der Kathodenoberfläche zu einer gewissen Kohlenstoffverunreinigung (siehe Abschnitt 4.4.3). Verglichen mit Überresten einer SEI Schicht bei konventionellen

Analysemethoden (siehe Abschnitt 6.1) ist diese Verunreinigung unerheblich. Trotzdem ist es aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie möglich, das Verhalten der kohlenstoffhaltigen Spezies auf der Probenoberfläche zu beobachten. Wie in Abschnitt 4.4.3 erwähnt, kommt es abhängig von der gewählten Zellprozessierung entweder zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen oder zu einer Karbonatbildung.

Im hier gezeigten Experiment ist auf der Kathodenoberfläche einer frisch assemblierten Modellzelle im C1s Spektrum deutlich eine Karbonatkomponente bei etwa 289,5 eV zu erkennen. Während des Ladeversuchs verschiebt sich die C1s Bindungsenergie im Potentialbereich von 3,0-3,5 V um etwa 1,5 eV zu niedrigeren Werten, gleichzeitig wird die Intensität der C1s Emission merklich schwächer. Für die vollständig geladene Zelle ist auf der Kathodenoberfläche mittels XPS kein Kohlenstoff mehr detektierbar. Die Verschiebung der C1s Bindungsenergie zeigt eine Zersetzung der Karbonate an, möglicherweise handelt es sich um semi-organische Karbonate oder Carboxylgruppen. In jedem Fall scheinen die entstehenden Reaktionsprodukte schwächer gebunden zu sein, so dass sie über die Gasphase ins UHV System entweichen können. Auf diese Weise sinkt der Kohlenstoffgehalt auf der Probenoberfläche während des Experiments.

Ein sehr ähnliches Verhalten konnten Tang et al. mittels Augerelektronenspektroskopie beobachten: An der Oberfläche verschiedener Kathodenmaterialien lässt sich für hohe Potentiale eine Zersetzung von Li_2CO_3 beobachten [216]. Bei Modellzellen mit geringen Mengen Platin auf der Kathodenoberfläche zeigt sich zu Beginn des Experiments kein karbonatischer Kohlenstoff und es kommt nicht zur hier beobachteten Degradation mit anschließender Desorption, sondern zu einer Oxidation der Kohlenstoffkomponente während des Versuchs [161].

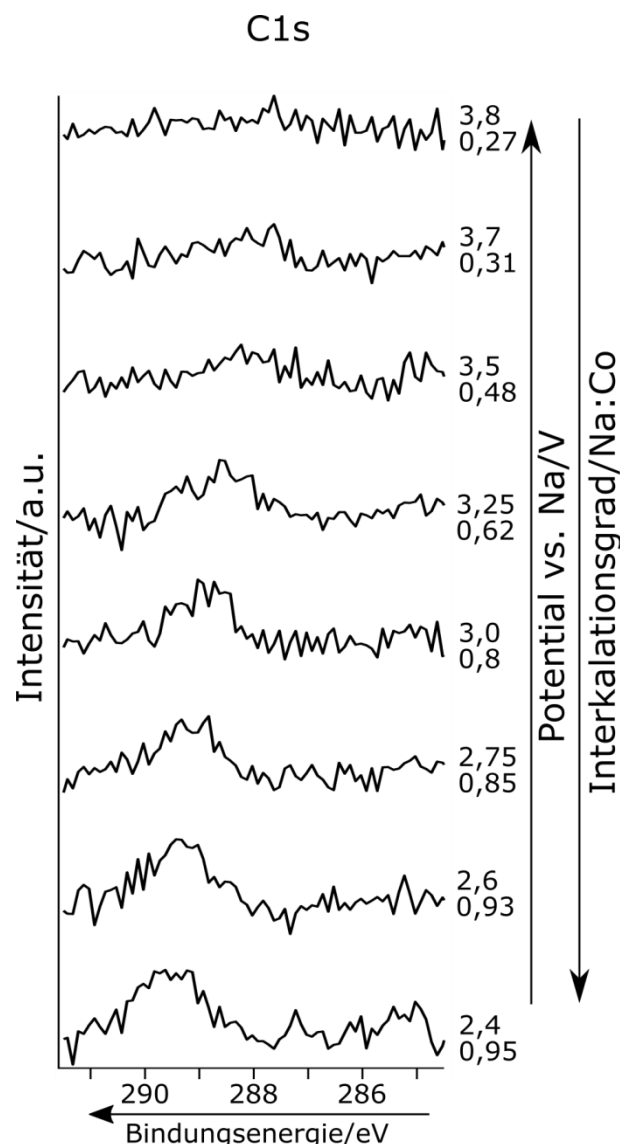


Abbildung 62: C1s Spektrum der Na_xCoO_2 Oberfläche während des Ladens in der XPS. Eine Zersetzung und Desorption der kohlenstoffhaltigen Oberflächenverunreinigungen kann beobachtet werden.

6.3.5 Valenzband

Die Analyse des Valenzbandbereichs ist von besonderem Interesse, da Valenzbandelektronen in chemischen und elektronischen Reaktionen involviert sind, experimentell ist sie allerdings mitunter fordernder. Valenzbandzustände besitzen im Allgemeinen einen wesentlich geringeren Wirkquerschnitt (siehe Abschnitt 2.6.1) als Kernniveaus, weshalb das Signal-Rausch Verhältnis der Spektren teilweise unbefriedigend ist. Um Informationen zum Valenzband zu erhalten, werden deshalb oftmals Strahlquellen höherer Intensität und geringerer Lichtenergie genutzt (z. B. Gasentladungslampen) z.B. bei UP Spektren. Im hier gezeigten Experiment war es nicht möglich, UP Spektren aufzunehmen, da der freiliegende Bereich der Kathodenoberfläche kleiner als der Anregungsbereich der zur Verfügung stehenden UPS Lampe war. Die hier gezeigten XPS Valenzbandspektren wurden mit einem Maximum an experimentell vertretbarer Messzeit aufgenommen, um trotz der Anregung mit Al-K_α Strahlung ein zufriedenstellendes Signal-Rausch Verhältnis zu erreichen.

In Abbildung 63a sind die Valenzbandspektren der Na_xCoO_2 Kathode während des Ladevorgangs zu sehen. Für alle Interkalationsgrade zeigt sich eine Emission aus drei Bereichen, wie sie für Schichtgitteroxide typisch ist (siehe Abschnitt 2.2.2): Die Co3d Emission wird mit geringen Bindungsenergien von etwa 1-2 eV detektiert. Es schließt sich ein breiter Bereich (3-8 eV) verschiedener O2p Zustände an. Bei Bindungsenergien von etwa 10-13 eV zeigt sich eine Satellitenstruktur der Co3d Emission. Da von Alkalielenenten aufgrund ihrer ionischen Natur keine Beiträge zum Valenzband von interkalierten Schichtgitteroxiden zu erwarten sind [38, 141], ist für Na_xCoO_2 ein Valenzband ähnlich zu Li_xCoO_2 zu erwarten.

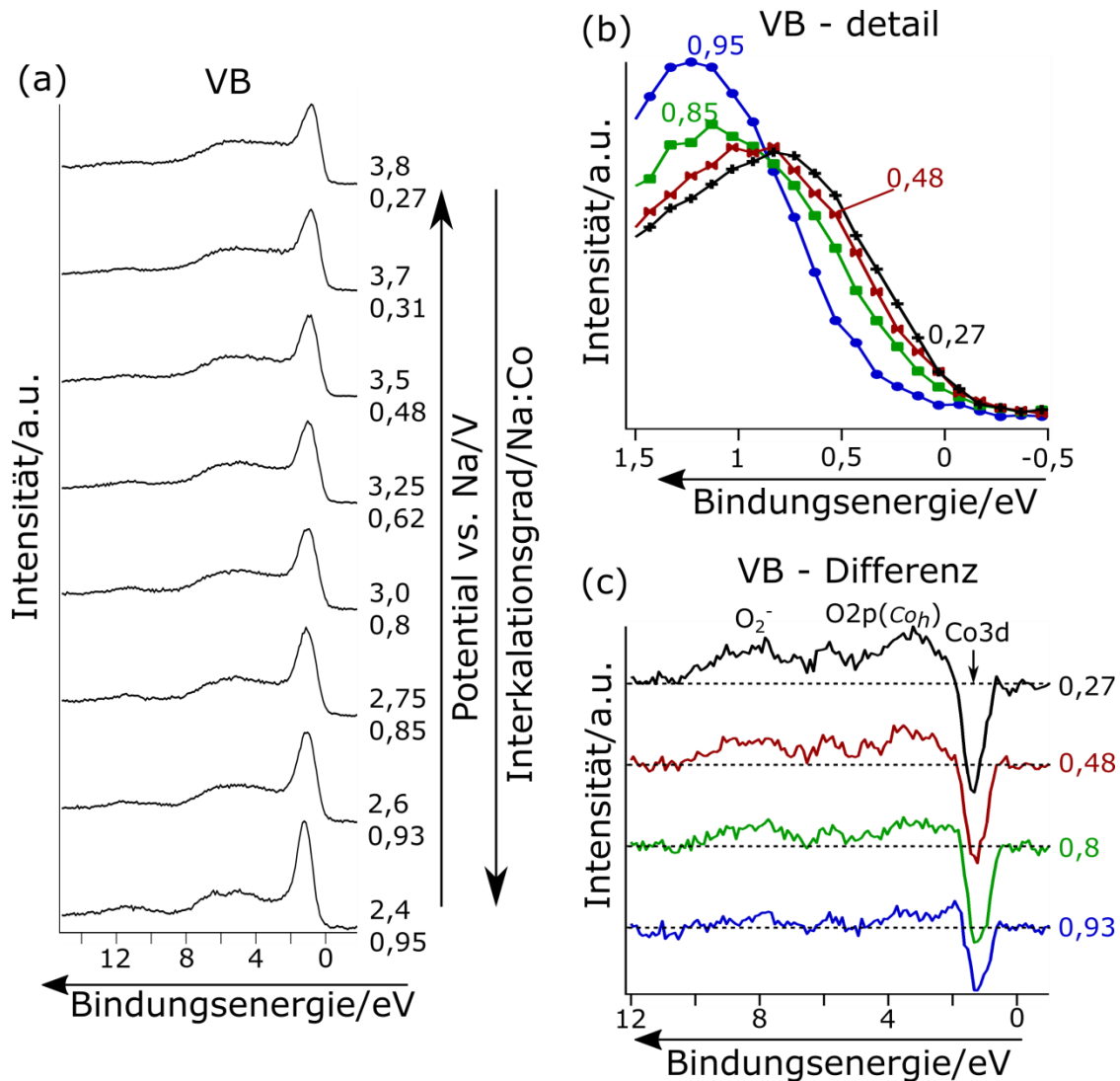


Abbildung 63: (a) Entwicklung des Valenzband während des Ladens einer Na_xCoO_2 Kathode; (b) Detail der Valenzbandzustände nahe des Fermi-niveaus für ausgewählte Interkalationsgrade; (c) verschiebungskorrigierte Differenzspektren zwischen ausgewählten Interkalationsgraden und dem Ausgangszustand.

Mit der Deinterkalation von Natriumionen und Elektronen kann man im Valenzband beobachten, wie die Co3d Zustände an Intensität verlieren. Gleichzeitig wird die Co3d Emission breiter und verschiebt sich zu niedrigeren Bindungsenergien. Zu Beginn des Experiments sind die Co3d Zustände klar von den O2p Zuständen separiert, mit steigendem Zellpotential wird dieses lokale Intensitätsminimum schwächer, die Separation zwischen

Co3d und O2p schwindet. Die O2p artigen Zustände zeigen ausschließlich für den Ausgangszustand ($x \approx 0,95$) eine Strukturierung mit einem Minimum bei etwa 6 eV. Aufgrund des Signal-Rausch Verhältnisses ist dieses Minimum jedoch nicht als sicher anzusehen. Mit der Deinterkalation der Kathode steigt die Intensität im O2p Bereich sukzessive an. Eine recht geringe Änderung zeigt die Co3d Satellitenstruktur von Na_xCoO_2 . Für deinterkalierte Spektren ist eine leichte Verbreiterung zu erkennen, wodurch diese Komponente nahezu im Untergrund verschwindet.

Das Valenzband für hoch interkaliertes Na_xCoO_2 entspricht weitestgehend den in der Literatur zu findenden Spektren für NaCoO_2 und das Lithiumäquivalent LiCoO_2 . Ensling erwähnt eine recht schmale Co3d Emission [40] und ordnet diese auf Grundlage der Arbeit von Kemp und Cox [217] Co^{3+} Ionen im low Spin Zustand zu. Für deinterkaliertes Na_xCoO_2 werden geringere Bindungsenergien für die Co3d Emission gemessen. Dies resultiert aus der Referenzierung der Bindungsenergie auf das Fermi-niveau, welches sich mit der Deinterkalation nach unten verschiebt. Weiterhin kann eine deutliche Verbreiterung der Co3d Zustände anhand der Valenzbandmessungen beobachtet werden, wodurch auch die niedrigerenergetische Flanke des Spektrums flacher wird (siehe Abbildung 63b). Aufgrund der bekannten Aufspaltung der t_{2g} Zustände des Co^{4+} in e_g' und a_{1g} Zustände (siehe Abschnitt 2.2.2) ist die hier zu sehende Verbreiterung der Co3d Emission als Übergang von einer einkomponentigen Emission ($\text{Co}^{3+} t_{2g}$) bei hoch interkaliertem Na_xCoO_2 zu einer dreikomponentigen Emission ($\text{Co}^{3+} t_{2g}$, $\text{Co}^{4+} e_g'$, $\text{Co}^{4+} a_{1g}$) zu betrachten. Parallel zu den genannten Effekten kann eine Abnahme der integralen Intensität der Co3d Emission beobachtet werden (siehe Abbildung 63c). Beim Ladevorgang werden Elektronen aus dem Kathodenmaterial über den äußeren Stromkreis in das Anodenmaterial überführt. Diese Elektronen sind naturgemäß zuvor in den ferminiveaunahen Zuständen. Ein solches Verhalten wurde sowohl für Li_xCoO_2 als auch für Na_xCoO_2 bereits berechnet [38, 42, 218] und für ex-situ deinterkalierte Proben gemessen [34, 62, 63].

Die vom Interkalationsgrad abhängige Separation von Co3d und O2p Zuständen im Valenzband von Schichtgitteroxiddkathoden wurde in der Literatur bereits beobachtet, aber wenig diskutiert [62] Yang et al. führen die deutliche Separation der Co3d und O2p Zustände für das voll interkalierte NaCoO_2 auf eine geringe Hybridisierung zurück [218]. Laut einer Zustandsdichte (*engl.: density of states* - DOS) Berechnung von Su et al. nähern sich die Sauerstoff und Kobalt dominierten Valenzbandzustände mit der Deinterkalation von Na_xCoO_2 an und überlappen für Interkalationsgrade $\leq 0,5$ deutlich [38]. Im Zusammenhang mit den bereits diskutierten Kernniveauspektren von Na_xCoO_2 kann davon ausgegangen werden, dass die Kobalt-Sauerstoff Hybridisierung mit der Deinterkalation zunimmt. Dieses Verhalten führt zum Verschwinden des lokalen Intensitätsminimums bei etwa 3 eV im Valenzband.

Im breiten O2p Band wird von verschiedenen Autoren zwischen drei Komponenten unterschieden [34, 40, 63], alle Autoren beziehen sich dabei auf eine Berechnung von Czyzyk et al. [42] (siehe Abbildung 6 in Abschnitt 2.2.2). Bei etwa 4 eV zeigt sich eine Emission, welche aus O2p Orbitalen mit t_{1u} Symmetrie hervorgeht. Durch Hybridisierung der Valenzzustände von Kobalt und Sauerstoff ergeben sich zwei weitere Komponenten bei

höheren Bindungsenergien. Die Emission des O2p-Co3d_g Hybridorbital liegt bei etwa 5,5 eV, die der O2p-Co4sp Hybridisierung bei 7 eV. Aufgrund der relativ großen Halbwertsbreiten dieser Komponenten ist die Abgrenzung oftmals nicht eindeutig, Ensling nutzt dafür die Messung bei verschiedenen Anregungsenergien [40]⁴³. Daheron et al. sehen, ähnlich zu den hier gezeigten Spektren, lediglich bei hoch interkalierten Proben eine Struktur im O2p Bereich des Valenzbands, deinterkalierte Proben zeigen eine breite, unstrukturierte Emission [63]. Die Berechnungen von Su et al. zeigen ebenfalls ein Intensitätsminimum bei ca. 5 eV [38].

Insgesamt muss das Verschwinden des lokalen Minimums im O2p Band im Zusammenhang mit der allgemeinen Verbreiterung des O2p Bereichs gesehen werden. In Differenzspektren zum Ausgangszustand (siehe Abbildung 63c) zeigen sich innerhalb des breiten O2p Bereichs drei mit fortschreitender Deinterkalation stärker werdende Komponenten, welche auch das angesprochene lokale Intensitätsminimum überdecken. Für deinterkalierte Proben ist von einem zunehmend kobaltartigen Charakter der Kobalt-Sauerstoff Hybridorbitale auszugehen. Bei konstanter Al-K_α Anregung sorgt dies wohl für den steigenden Wirkquerschnitt der Photoemission, wodurch die Intensität im Bereich von 3-8 eV steigt. Ein solches Verhalten wurde ebenfalls von Kroll an Na_xCoO₂ Einkristallen beobachtet, jedoch nicht weiter diskutiert [31]. Geht man davon aus, dass sich die Hybridisierung der Kobalt und Sauerstoffzustände mit der Deinterkalation nicht grundlegend ändert, können die drei im Valenzband zu erkennenden Komponenten den drei von Czyzyk et al. genannten Hybridorbitalen entsprechen [42]. Im Fall der niedrigerenergetischen Emission erscheint dies zumindest unwahrscheinlich, da es sich nach Czyzyk et al. um einen reinen Sauerstoffzustand handelt, dieser sollte bei der Deinterkalation nicht an Intensität gewinnen. Anhand der Spektren kann gefolgert werden, dass sich mit der Deinterkalation eine neue elektronische Struktur ausbildet, die genaue Natur der O2p Zustände kann hier jedoch nicht zugeordnet werden.

Für stark deinterkalierte Proben sind geringe Valenzbandbeiträge von neuen Sauerstoffkomponenten (siehe Abschnitt 6.3.3), beispielsweise einer peroxidischen Komponente O₂ⁿ⁻, zu erwarten. Nach Ensling et al. [219] und Qiu et al. [220] liegt die Hauptemission von Li₂O₂ im Valenzband bei etwa 8,5 eV, dieser Wert ist in Abbildung 63c markiert. Da im Fall von Peroxidationen in Schichtgitteroxiddkathoden nicht von einer exakt zweifach negativen Ladung auszugehen ist (O₂ⁿ⁻) [221], ist der Vergleich zu Li₂O₂ allerdings nur als Richtwert zu verstehen. Für deinterkalierte Proben ist eine deutliche Emissionszunahme bei 7-10 eV im Differenzspektrum zu erkennen, welche teilweise durch die Bildung einer O₂ⁿ⁻ Komponente verursacht sein kann. Zu beachten ist jedoch, dass schon bei Batteriespannungen die im O1s Spektrum keine peroxidische Komponente zeigen ($\geq 3,25$ V; siehe Abschnitt 6.3.3) eine höhere Intensität im 7-10 eV im Differenzspektrum zu erkennen ist. Die beobachtete Valenzbandkomponente bei ~ 8 eV wird folglich einer Überlagerung von Kobalt-Sauerstoff Hybridorbitalen und der sich entwickelnden peroxidischen Komponente zugeordnet.

⁴³ Die relative Intensität der kobaltartigen Zustände bezogen auf die sauerstoffartigen Emissionen steigt mit steigender Anregungsenergie, was zur Unterscheidung genutzt werden kann.

Die breite Valenzbandkomponente bei etwa 11 eV wird in der Literatur von verschiedenen Autoren als Satellitenemission des Co3d Orbitals bezeichnet [31, 34, 40, 63]. Die Argumentation stützt sich dabei nicht auf die erwähnten Berechnungen von Czyzyk et al., in denen diese Komponente nicht auftaucht. Galakhov et al. gehen von einem schwach abgeschirmten, durch die Photoemission induzierten, Loch im Co3d Orbital aus [34]. Für stöchiometrisches NaCoO₂ ergibt sich somit ein 3d⁵ Endzustand. Alle anderen Valenzbandemissionen resultieren folglich aus einer Abschirmung des photoinduzierten Lochs durch Ligandentransfer (Endzustand Co3d Emission von voll interkalierten Material z.B. 3d⁶L̄). In der hier gezeigten Spektrenserie für Na_xCoO₂ zeigt sich der Co3d-Satellit mit sinkendem Interkalationsgrad weniger deutlich. Berücksichtigt man, dass es sich grundsätzlich um eine Photoemission aus den Co3d Zuständen nahe dem Fermi-niveau handelt, ist dieses Verhalten wenig überraschend. Mit zunehmender Deinterkalation ist das Co3d Orbital schwächer besetzt und kann weniger zur Photoemission beitragen.

Betrachtet man den Valenzbandbereich nahe des Fermi-niveaus genauer (Abbildung 63b), sieht man mit der Deinterkalation eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Das Valenzbandmaximum schiebt beim Laden der Batterie um etwa 400 meV zu niedrigeren Werten. Diese Verschiebung erfolgt dabei nicht gleichmäßig im untersuchten Interkalationsbereich. Bereits bei einer sehr geringen Deinterkalation zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Valenzbandmaximums um nahezu 300 meV. Ein solches Verhalten entspricht dem Modell eines halbleitenden Elektrodenmaterials. Mit beginnender Deinterkalation wird das Fermi-niveau nahezu instantan stark verschoben, bis der Elektronentransfer aus einem besetzten Valenzbandzustand, hier dem Co3d Orbital, erfolgen kann. Da alle Bindungsenergien in XPS Messungen auf das Fermi-niveau bezogen werden, resultiert seine Verschiebung auch in einer Verschiebung der Kernniveaus. Dieses Verhalten wurde in den bereits gezeigten Kernniveauspektren von Na_xCoO₂ beobachtet. Somit können chemische Verschiebungen als Grund für die Änderung der Co3d Emission nahe des Fermi-niveaus ausgeschlossen werden.

Eine Verschiebung des Valenzbandmaximums von Li_xCoO₂ ist auch in den Arbeiten von Ikeda et al. [55] und Okamoto et al. [56] an teilinterkalierten Einkristallen beobachtet worden. Ikeda et al. sehen dabei ebenfalls eine starke Verschiebung des Valenzbandmaximums beim ersten Deinterkalationsschritt von $x = 0,99$ zu $x = 0,71$. Okamoto et al. schließen aus der kontinuierlichen Verschiebung im Bereich $0,25 \leq x \leq 0,71$ darauf, dass sich das chemische Potential der Elektronen, in der gesamten Probe verschiebt und es nicht zu einer Phasenseparation in stark und schwach interkalierte Bereiche kommt.

Sowohl Ikeda et al. [55] als auch Okamoto et al. [56] sehen für deinterkalierte Li_xCoO₂ Proben eine Asymmetrie der Co3d Komponente. Unmittelbar am Fermi-niveau zeigt sich eine Schulter in der Emission, welche als zusätzliche Komponente betrachtet werden kann. Die Autoren interpretieren dies als Aufspaltung der t_{2g} Zustände in a_{1g} und e_g' Zustände beim Übergang von der O_h in die D_{3d} Symmetrie (siehe Abschnitt 2.2.2). Ein ähnliches Verhalten wäre im Spektrum für Na_xCoO₂ in Abbildung 63 zu erwarten. Für Na_{0,48}CoO₂ ist dies zu erahnen, in Anbetracht der Auflösung von XPS Valenzbändern ist diese Beobachtung jedoch

nicht belastbar. In den genannten Literaturquellen resultiert die Aufspaltung der t_{2g} Zustände nur in einer sehr geringen Änderung der spektralen Signatur, welche dort durch Anregung mittels UV- bzw. Synchrotronlicht detektiert werden konnte.

6.4 Quasi in-situ XAS

Als Ergänzung zu den mittels XPS gewonnenen Daten bezüglich der besetzten elektronischen Zustände von Na_xCoO_2 werden Informationen über unbesetzte Zustände benötigt. Zu diesem Zweck wurden XAS Messungen am Strahlrohr U56-2 PGM2 des Synchrotron BESSY II durchgeführt. Die Modellzellen für diese Messungen wurden wie beschrieben im UHV System DAISY-BAT assembliert und teilweise direkt nach der Fertigstellung deinterkaliert. Teil- und ungeladene Modellzellen wurden in der Transferkammer DAISY-MOVE [154] unter UHV Bedingungen zum integrierten System SoLiAS gebracht. In der SoLiAS wurden sowohl XAS Messungen an den Na_xCoO_2 Schichten durchgeführt, als auch eine weitere elektrochemische Deinterkalation unter UHV Bedingungen. Dieses Verfahren ist per definitionem keine in-situ Analyse⁴⁴, aufgrund des Transfers unter UHV Bedingungen kann man jedoch davon ausgehen, dass die gewonnenen Informationen äquivalent zu einer solchen sind. Beim Transfer kam es zur Bildung von minimalen Oberflächenschichten⁴⁵, welche allerdings nur bei SXPS Messungen mit geringer kinetischer Energie der Photoelektronen relevant sind. Da XAS Messungen weniger oberflächensensitiv sind als XPS Messungen (siehe Abschnitt 2.6.2), sind die transportbedingten Oberflächenschichten für diese Analyse vernachlässigbar.

XAS Messungen geben grundsätzlich Informationen über die lokale Struktur (EXAFS Bereich) sowie die unbesetzten elektronischen Zustände (XANES Bereich) eines Materials (siehe Abschnitt 2.6.2). Da der Fokus der Untersuchungen von Na_xCoO_2 Kathodenmaterial in dieser Arbeit auf der elektronischen Struktur liegt, wird im Folgenden ausschließlich auf die elementspezifischen XANES Bereiche eingegangen. Um Informationen über die räumliche Ausrichtung von bestimmten Elektronenorbitalen zu erhalten, werden XANES Messungen teilweise an Einkristallen mit polarisiertem Licht durchgeführt. In dieser Arbeit wurden ausschließlich polykristalline Proben untersucht, so dass kein definierter Winkel zwischen Polarisationssebene des zu absorbierenden Lichts und der Kristallstruktur eingestellt werden konnte.

Da die Stöchiometriebestimmung mittels XPS aufgrund der erwähnten Oberflächenschichten am Strahlrohr UE56-2 PGM2 stärker fehlerbehaftet sind als im DAISY-BAT, wird bei der Diskussion der Na_xCoO_2 Schichten lediglich die Batteriespannung angegeben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die gemessene Spannung mit dem Interkalationsgrad in derselben Weise korreliert wie bei den operando XPS Messungen des letzten Abschnitts. Qualitativ war dieses Verhalten auch in den SXPS Messungen zu erkennen.

⁴⁴ Der Transferweg war mit ca. 600 km nicht vernachlässigbar

⁴⁵ Aufgrund der variablen Anregungsenergien sind Wirkquerschnitte nicht immer bekannt, weshalb eine genaue Quantifizierung nicht möglich ist. Der Kohlenstoffgehalt im Untersuchungsbereich bei Anregung mit 1150 eV Anregungsenergie betrug jedoch < 1%.

6.4.1 Kobalt L-Kante

Bei der Röntgenabsorption der Kobalt L-Kante kommt es zur Anregung von Elektronen aus dem Co2p Kernniveau. Theoretisch ist ein Übergang in die energetisch ähnlichen Co3d und Co4s Orbitale möglich, in der Praxis dominiert jedoch der 2p → 3d Übergang [64]. Aufgrund der Spin-Bahn Aufspaltung des Co2p Orbitals ist auch die Kobalt L-Kante aufgespalten, man spricht von den L_{III}- und L_{II}-Kanten.

Für die Na_xCoO₂ Dünnschichtkathoden der hier untersuchten Modellzellen zeigt sich im hochinterkalierten Zustand je eine scharfe L_{III}- und L_{II}-Absorptionskante, welche relativ wenig Spin-Bahn aufgespalten sind. Ein solches Verhalten spricht für Co³⁺ Ionen im low Spin Zustand [53, 57, 222], wie sie in hoch interkalierten Na_xCoO₂ zu erwarten sind. Im Detailspektrum der L_{III}-Kante zeigen sich drei Teilkomponenten, welche in Abbildung 64b mit A, B und C bezeichnet sind. Laden der Modellzellen und die damit verbundene Deinterkalation des Kathodenmaterials führt zu einer deutlichen Änderung der Struktur der L_{III}-Kante. Die zu beobachtenden Verschiebungen und Intensitätsvariationen der einzelnen Komponenten zeigen eine Änderung der unbesetzten, kobaltartigen Zustände der elektronischen Struktur von Na_xCoO₂. Mit der Deinterkalation des Schichtgitteroxids steigt die Intensität der niedrigerenergetischen Komponente A. Die Hauptkomponente B bleibt relativ konstant in der Intensität, wird aber deutlich breiter und verschiebt sich um etwa 0,6 eV zu höheren Energien. Im Fall von Komponente C fällt die Separation von der Hauptkomponente mit fortschreitender Deinterkalation zunehmend schwerer. Die Intensität dieser Komponente scheint mit der Deinterkalation abzunehmen, dies ist jedoch aufgrund der Überlappung mit Komponente B nicht sicher.

Die einzelnen Komponenten der Kobalt L_{III}-Kante finden sich in der Literatur zu Li_xCoO₂ bzw. Na_xCoO₂ und werden mithilfe verschiedener weiterer Analyseverfahren und Berechnungen den Übergängen in teils unterschiedliche Co3d Zustände zugeordnet. Aus Plausibilitätsüberlegungen im Zusammenhang mit dem für Na_xCoO₂ zu erwartenden Co^{3+/4+} Redoxprozess können einzelne Komponenten bestimmten Oxidationszuständen zugeordnet werden, wie im Folgenden beschrieben. Die mit der Deinterkalation klar an Intensität gewinnende Komponente A wird somit mit Co⁴⁺ in Verbindung gebracht, die schwindende Komponente C mit Co³⁺. Eine solche Analyse findet sich beispielsweise bei Ensling [40], Kroll [31] oder Mizokawa et al. [57]. Für eine detailliertere, sicherere Zuordnung finden sich in der Literatur zwei weitere Verfahren: Unter Annahme einer bekannten elektronischen und kristallographischen Struktur können XAS Daten simuliert werden, bei falschen Annahmen kann diesen Verfahren jedoch schnell zu Fehlschlüssen führen. Stehen Einkristallproben bekannter Orientierung zur Verfügung, kann die Ausrichtung einzelner Valenzbandorbitale bestimmt werden. Nutzt man für XAS Messungen polarisiertes Röntgenlicht und variiert die Orientierung der Polarisation zur Probe, zeigt sich mitunter eine Variation des Signals. Da die theoretischen Ausrichtungen zu erwartender Orbitale bekannt sind, können einzelne Komponenten des Spektrums konkreten Orbitalen zugeordnet werden.

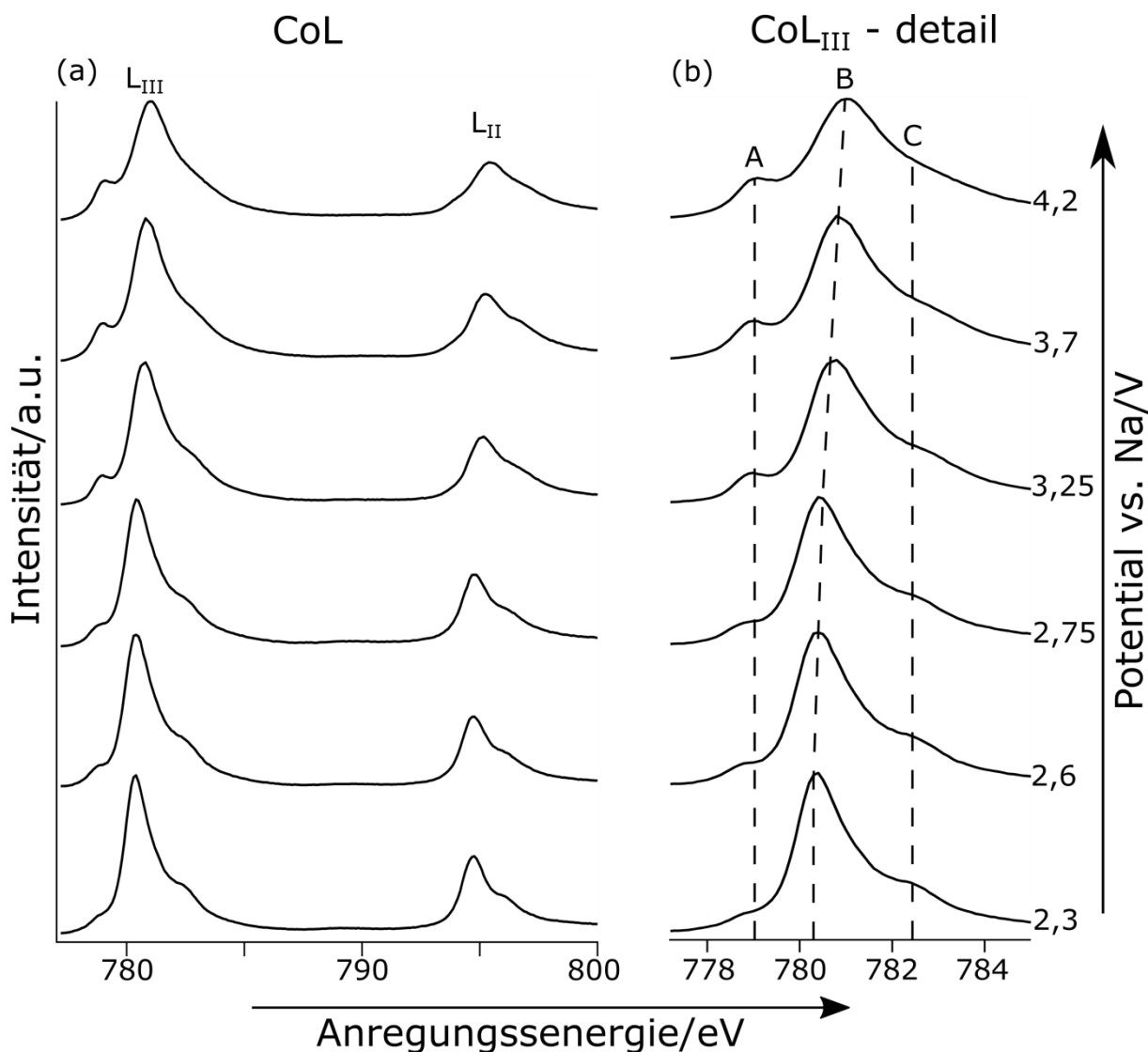


Abbildung 64: (a) Kobalt L-Kanten XAS Spektren von Na_xCoO_2 Kathodenschichten bei unterschiedlichen Ladezuständen; (b) XANES Detailbereich

Die Komponente A der CoL Absorption kann dem Übergang in $\text{Co}3d a_{1g}$ Zustände zugeordnet werden. Dies zeigt sich in der Literatur anhand der Polarisationsabhängigkeit der Emission. In zahlreichen Studien zeigte sich eine höhere Intensität, wenn Anregungsstrahlung parallel zur kristallographischen c-Achse genutzt wird [31, 57, 222, 223]. Ein solches Verhalten ist typisch für a_{1g} Orbitale. Diese Zuordnung der Komponente A der XAS Daten entspricht auch dem zu erwartenden Verhalten mit Variation der Interkalation: Für vollständig interkaliertes Material ist das t_{2g} Orbital komplett besetzt, es existiert somit kein a_{1g} Orbital und kann folglich nicht am Absorptionsprozess beteiligt sein. Bei einer Oxidation von Kobalt kommt es zum Aufspalten des t_{2g} Orbitals in a_{1g} und e_g' . Elektronen werden bei der Oxidation beispielsweise aus diesen Orbitalen entnommen, eine Anregung von $\text{Co}2p$ Elektronen in die so entstandenen Löcher wird möglich. $\text{Co}3d a_{1g}$ Zustände sind somit immer Co^{4+} Ionen zuzuordnen.

Die Komponente B der Kobalt L-Kante wird in der Literatur als Übergang in $\text{Co}3d e_g$ Zustände beschrieben. Kroll geht in seinen Arbeiten zu Na_xCoO_2 davon aus, dass es sich bei der Komponente B ausschließlich um den Übergang in e_g Zustände der Co^{3+} Ionen handelt. Er

beobachtet weiterhin eine Polarisationsabhängigkeit der Komponente und hält deshalb eine weitere Verzerrung der Symmetrie des CoO_6 Oktaeders für möglich [31, 41, 223]. Mizokawa et al. [57] und Lin et al. [222] hingegen sprechen in ihren Arbeiten zu Li_xCoO_2 und Na_xCoO_2 davon, dass sowohl 2p Elektronen der Co^{3+} als auch Co^{4+} Ionen beim Übergang in e_g Zustände zu Komponente B beitragen. Lin et al. gehen in ihrer Arbeit explizit auf die Berechnungen von Kroll ein und weisen darauf hin, dass die Polarisationsabhängigkeit der Komponente B in Na_xCoO_2 durch Einbeziehen von Co2p-3d Austauschwechselwirkungen in die Berechnungen erklärbar ist.

Die hochenergetische Schulter C der CoL Absorptionslinie wird ebenfalls verschiedenen Ursprüngen zugeordnet. Kroll geht auf Grundlage von Berechnungen des CoO_6 Clusters davon aus, dass es sich um eine Co^{4+} zuzuordnende Komponente handelt [31, 41, 223]. Neuere Berechnungen der Gruppen um von Lin [222], Kumagai [224] und Mesilov [71] zeigen jedoch unter Berücksichtigung der Co2p-3d Austauschwechselwirkung für Co^{3+} Ionen ebenfalls eine solche Komponente. Experimentell beobachtet wird diese hochenergetische Schulter häufig [53, 57, 59, 62, 64, 225-228], eine Diskussion dieser Komponente erfolgt hingegen üblicherweise nicht.

Für alle Komponenten, insbesondere jedoch für Komponente B, ist zu beobachten, dass sich die Halbwertsbreite mit dem steigender Zellspannung erhöht. Ensling führt ein ähnliches Verhalten bei post-mortem Proben von Li_xCoO_2 auf eine Rehybridisierung der Co3d- $\text{O}2p$ Zustände unter Verzerrung des Oktaeders zurück [40]. Identisch argumentieren auch Chen et al. für das Verhalten von kommerziellen Li_xCoO_2 Proben [226]. Als Grund für die Verbreiterung der Hauptkomponente B ist allerdings auch denkbar, dass die Übergänge von 2p Kernelektronen der Co^{3+} und Co^{4+} Ionen in Co3d e_g Zustände zwar jeweils nur eine Komponente hervorrufen, aber ein System gemischter Valenz zu einer breiten Komponente führt. Eine detaillierte theoretische Studie zum Einfluss unterschiedlicher Beiträge einer detaillierten elektronischen Struktur der dem Co3d Orbital entstammenden Zustände auf die XAS Struktur findet sich bei Lin et al. [222]. Die dort diskutierten möglichen Energieabstände von einigen 10-100 meV sind in den hier gezeigten Spektren nicht auflösbar und führen potentiell zu einer Verbreiterung der Emission.

Ein weiterer deutlich zu beobachtender Effekt während der elektrochemischen Deinterkalation von Na_xCoO_2 ist die Verschiebung der Hauptkomponente B. Ein solches Verhalten konnte in der Literatur bereits an verschiedenen Schichtgitteroxiden beobachtet werden [31, 57, 223, 225, 227]. Lediglich in einer Publikation von Valkeapää et al. wird explizit davon berichtet, dass sich die Hauptemission nur bei Li_xCoO_2 verschiebt, bei Na_xCoO_2 indes unabhängig vom Interkalationsgrad ist [64]. Kroll nennt als Grund für die Verschiebung eine Änderung der Kristallfeldaufspaltung 10 Dq. Huang et al. haben für geringere Interkalationsgrade von Na_xCoO_2 eine kürzere Co-O Bindung gemessen [52]. Aus einer kürzeren Co-O Bindung resultiert ein stärkeres Kristallfeld und somit ein größerer Wert für die Kristallfeldaufspaltung 10 Dq. Beim Laden der Modellzelle kann demzufolge eine Vergrößerung des Abstands der Absorptionskomponenten A und B erwartet werden.

Die Struktur der kobaltartigen, unbesetzten Zustände ändert sich deutlich mit der Deinterkalation des Kathodenmaterials Na_xCoO_2 . Aufgrund der klar separierten Komponente A, welche Co^{4+} zugeordnet werden kann, gehen Lin et al. und Ensling von lokalisierten $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ Plätzen aus [40, 222]. Ein Vergleich von simulierten XAS Spektren mit den hier gemessenen legt jedoch nahe, dass ein Ladungstransfer innerhalb der CoO_6 Oktaeder nicht zu vernachlässigen ist. Sowohl im voll- als auch im teilinterkalierten Zustand entsprechen die hier gemessenen Spektren Daten, welche unter Annahme von Ligandenlöchern, beziehungsweise einem nicht zu vernachlässigendem kovalenten Bindungsanteil berechnet wurden [31, 59]. Eine teilweise Delokalisation der Elektronenlöcher mit starker Hybridisierung der Kobalt und Sauerstoffzustände deckt sich mit den im letzten Kapitel beschriebenen XPS Daten zu Na_xCoO_2 .

6.4.2 Sauerstoff K-Kante

In der Sauerstoff K-Kante kann man die Anregung von 1s Kernniveauelektronen in unbesetzte 2p artige Zustände detektieren. Kommt es zu einer Hybridisierung von Sauerstoff 2p Orbitalen mit Elektronenzuständen eines Bindungspartners, beeinflusst dies die Struktur der Sauerstoff K-Kante. Im Fall von Übergangsmetalloxiden ist aufgrund einer solchen Hybridisierung der Übergang vom Sauerstoff 1s Orbital in jene hybridisierten Leitungsbandzustände möglich, welche von den 3d und 4s Orbitalen des Übergangsmetalls beeinflusst werden. Nach de Groot et al. ist die Sauerstoff K-Kante von 3d Übergangsmetalloxiden dominiert vom kovalenten Anteil der Übergangsmetall-Sauerstoff Bindung [147]. Bis etwa 15 eV oberhalb der Absorptionskante beobachtet man zwei Bereiche vergleichbarer Intensität, welche den Übergangsmetall-O2p Zuständen zugeordnet werden [73, 147]. In direkter Nähe der Absorptionskante zeigt sich eine Struktur, welche im Zusammenhang mit Übergangsmetall 3d Zuständen steht. Bei etwa 5-10 eV höheren Anregungsenergien liegt ein breiterer Bereich, welcher mit 4s und 4p Zuständen der Übergangsmetalle assoziiert wird (siehe Abbildung 65a).

Beim Laden einer Na_xCoO_2 Dünnschichtkathode verändert sich die Struktur der unbesetzten O2p-Co3d Zustände im Bereich der Absorptionskante deutlich. Für hoch interkaliertes Material zeigt sich eine einzelne Komponente bei etwa 530,2 eV. Mit der Deinterkalation des Materials entstehen zwei klar aufgelöste Komponenten bei geringeren Energien. In Abbildung 65b sind die drei Komponenten nach ansteigender Energie mit I, II und III bezeichnet. Fortschreitende Deinterkalation führt zu einer kontinuierlichen Intensitätsabnahme bei Komponente III, während die Komponenten I und II stärker werden. Für hohe Zellspannungen ist zusätzlich zu den klar separierten Komponenten I-III eine hochenergetische Schulter zu erkennen, die als Komponente IV gekennzeichnet ist.

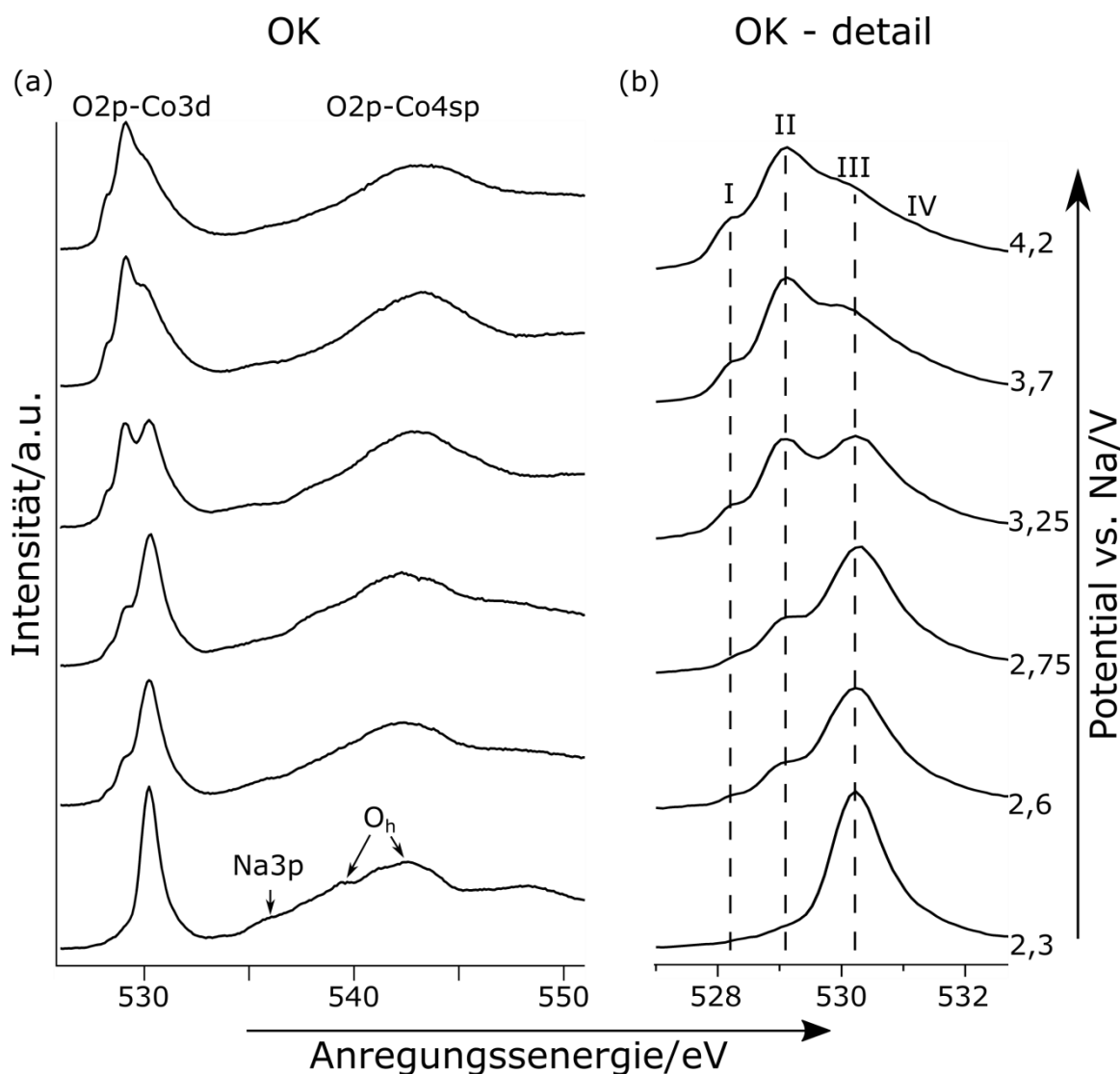


Abbildung 65: (a) Sauerstoff K-Kanten XAS Spektren von Na_xCoO_2 Kathodenschichten bei unterschiedlichen Ladezuständen; (b) XANES Detailbereich

Die prinzipielle Struktur von drei klar separierten Komponenten im Sauerstoff Nahkantenbereich von Schichtgitteroxiden findet sich vielfach in der Literatur. Anhand von Plausibilitätsüberlegungen ist, wie auch bei der Kobalt L-Kante, eine Zuordnung der Komponenten I und II zu $\text{O}2\text{p-Co}^{4+}$ und der Komponente III zu $\text{O}2\text{p-Co}^{3+}$ Hybridorbitalen möglich. Analog zur Kobalt L-Kante lässt sich eine Zuordnung der Komponenten zu konkreten Orbitalen anhand von Simulationen und Einkristallmessungen durchführen.

Die bei der Deinterkalation entstehende niedrigerenergetische Komponente I wird in der Literatur der Hybridisierung von $\text{Co}^{4+} a_{1g}$ Orbitalen mit O2p zugeordnet [31, 41, 53, 57, 59, 64, 223]. Aufgrund der trigonalen Verzerrung des CoO_6 Oktaeders in die D_{3d} Symmetrie (siehe Abschnitt 2.2.2) handelt es sich hierbei nicht um t_{2g} Orbitale, sondern um die daraus entstandenen a_{1g} Zustände. Diese liegen offensichtlich nahe des Fermi-niveaus, so dass beim Laden der Modellzelle eine Deinterkalation stattfindet. Die Deinterkalation der a_{1g} Zustände kann im Experiment anhand der zunehmenden Intensität der Komponente I beobachtet werden. Die Zuordnung der Komponente I zu a_{1g} Zuständen basiert auf polarisations-abhängigen Messungen an Li_xCoO_2 und Na_xCoO_2 Einkristallen [31, 59], bei denen diese

Komponente systematisch eine höhere Intensität für einen flachen Winkel zwischen Kristall- und Polarisationssebene zeigt. Dieses Verhalten entspricht der zu erwartenden Orientierung der a_{1g} Orbitale.

Die Komponenten II und III zeigen in polarisationsabhängigen Messungen keine oder nur geringe Abhängigkeiten von der Orientierung der Probe zur Anregungsstrahlung [31, 41, 53, 57, 59, 223]. Es kann somit auf Hybridorbitale zwischen O2p und Co3d e_g geschlossen werden. Die Aufteilung in zwei separate Komponenten wird in der Literatur den verschiedenen Oxidationszuständen der Kobaltionen im Zentrum der CoO₆ Oktaeder zugeschrieben. Die Intensität der Komponenten II und III ändert sich mit dem Interkalationsgrad gegenläufig, was für die entsprechenden Co³⁺/Co⁴⁺ abgeleiteten Zustände spricht. Weiterhin haben Hu et al. gezeigt, dass sich die XANES Komponenten der Sauerstoff K-Kante um etwa 1 eV zu geringeren Werten verschieben, wenn sich der Oxidationszustand des benachbarten Übergangsmetall um 1 erhöht [229]. Die Komponenten II und III entsprechen somit den O2p-Co⁴⁺ e_g bzw. O2p-Co³⁺ e_g Zuständen. Kroll [31, 41, 223] und Mizokawa et al. [57] sehen bei einer Orientierung der c-Achse von Einkristallproben senkrecht zur Polarisationssebene der Anregungsstrahlung eine leicht erhöhte Intensität der Komponente III. Während Mizokawa et al. dies nicht weiter diskutieren, geht Kroll von einer weiteren Verzerrung des CoO₆ Oktaeders zu einer Symmetrie niedriger als D_{3d} aus. Lin et al. gehen explizit auf diese These von Kroll ein und erklären die leichte Polarisationsabhängigkeit der Komponente III (wie auch in der Kobalt L-Kante) mit der Co2p-3d Austauschwechselwirkung [222].

Interessant ist die Frage, warum die hybridisierten O2p-Co3d e_g Zustände für verschiedene Oxidationszustände des Übergangsmetalls im Sauerstoff Nahkantenbereich separiert sind, im Kobalt Nahkantenbereich hingegen nicht. Im Co³⁺ dominierten Zustand vor der Deinterkalation zeigt sich für beide Absorptionskanten eine einzelne Komponente von ~ 1 eV Halbwertsbreite. Bei erhöhter Zellspannung liegt ein gemischt valenter Co^{3+/4+} Zustand vor, welcher sich in der Sauerstoffkante durch die Komponenten II und III zeigt, in der Kobaltkante in einer Verbreiterung der Komponente B, bei 3,25 V Zellspannung beispielsweise auf ~ 1,5 eV Halbwertsbreite. Dies deutet darauf, dass es auch in der Kobaltkante zu zwei Komponenten kommt, welche jedoch dichter beieinander liegen und deshalb nicht klar getrennt werden können. Im XAS Prozess entstehen je nach betrachteter Absorptionskante unterschiedliche Kernlöcher (Sauerstoff K \triangleq O1s-Loch; Kobalt L \triangleq Co2p-Loch). Die benötigte Lichtenergie für einen Absorptionsvorgang hängt vom Energieaufwand zur Bildung eines Kernlochs und der Position des Leitungsbandzustands ab. Da in beiden Fällen ein Übergang in O2p-Co3d e_g Zustände betrachtet wird, ist die Position der Leitungsbandzustände identisch. Folglich ändert sich der Energieaufwand für die Erzeugung eines Kernlochs beim Kobalt mit der Deinterkalation weniger als beim Sauerstoff. Kobalt ist im Na_xCoO₂ ausschließlich von elektronenreichen Nachbarn (den Sauerstoffanionen) umgeben, Sauerstoff hingegen von Natrium- und Kobaltkationen sowie Sauerstoffanionen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass Kernlöcher im Kobalt wesentlich stärker durch eine Verschiebung der Elektronendichte abgeschirmt werden als im

Sauerstoff. Die Änderung des Interkalationsgrads (und damit der formellen Kobaltvalenz) verändert somit die Kobaltabsorptionskante weniger stark als die Sauerstoffabsorptionskante. Dieses Verhalten spiegelt jedoch nicht die energetische Lage der hybridisierten O2p-Co3d_{eg} Komponenten wieder. Eine alternative Erklärung für die starke Separation der beiden Komponenten II und III in der Sauerstoff Absorptionskante ist die Ladungstransferenergie Δ . Ändert sich der Oxidationszustand des Kobaltkations kommt es laut Simulationsrechnungen auch zu einer Änderung der Ladungstransferenergie. Für Co³⁺O₆ Cluster finden sich Werte von $\Delta = 3\text{--}4\text{ eV}$ wohingegen bei Co⁴⁺O₆ von einer negativen Ladungstransferenergie $\Delta = -1\text{ eV}$ ausgegangen wird [31, 59, 73, 222]. Dies könnte tatsächlich dazu führen, dass die sauerstoffartigen Zustände von der Deinterkalation stärker beeinflusst werden. Ein solches Verhalten würde zu einer unterschiedlichen energetischen Lage der sauerstoffartigen und kobaltartigen Anteile der O2p-Co3d_{eg} Zustände führen. Anhand von XAS Daten ist es allerdings nicht möglich, zwischen den genannten möglichen Anfangs- und Endzustandseffekten (energetische Lage der unbesetzten Zustände bzw. screening des Kernlochs) zu unterscheiden.

Für stark deinterkalierte Proben kann eine Absorptionsschulter bei höheren Lichtenergien (Komponente IV in Abbildung 65b) beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Valkeapää et al. an Na_xCoO₂ Proben beobachtet und mit einer größeren Anzahl an O2p Lochzuständen erklärt [64]. Die Gruppen um Yoon [227] und Chen [226] sehen in deinterkaliertem Li_xCoO₂ ebenfalls eine hochenergetische Schulter. Beide Autoren ordnen diese spektrale Signatur einer chemischen Verschiebung des O1s Kernniveaus durch eine Sauerstoffoxidation zu. Sie schließen daraus auf eine Ladungskompensation der Alkalideinterkalationsreaktion durch Sauerstoffoxidation. Ein solches Modell deckt sich mit der durch XPS gemessenen Verschiebung des O1s Kernniveaus durch Sauerstoffoxidation (siehe Abschnitt 6.3.3). In den Sauerstoff XPS Spektren konnte für hohe Zellspannungen eine peroxidische Komponente detektiert werden. Übliche Absorptionsenergien für Peroxide liegen im Bereich um 532 eV [230-232]. Als Ursprung der Schulter IV in der Sauerstoff K-Kante ist somit eine peroxidartige Sauerstoffkomponente im stark deinterkalierten Na_xCoO₂ denkbar.

Betrachtet man die Entwicklung des Nahkantenbereichs der Sauerstoffabsorption mit dem Laden der Modellzelle zeigt sich eine deutliche Änderung der relativen Anteile der spektralen Komponenten. Im Gegensatz zur CoL Absorptionskante zeigt sich hier jedoch keine Verschiebung der Komponenten untereinander, die relative Position der Einzelkomponenten bleibt konstant. In allen bekannten Veröffentlichungen zu Sauerstoff K-Kanten von teilinterkalierten Schichtgitteroxiden wurde ein identisches Verhalten gemessen. In Relation zur Kobalt L-Kante ist dieses Verhalten überraschend; wenn die dort beobachtete Verschiebung wie von Kroll beschrieben durch eine Änderung des 10 Dq Werts hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 6.4.2), sollte sich dies auch in der Sauerstoff K-Kante zeigen. Die Kristallfeldaufspaltung 10 Dq sollte auch zwischen den mit a_{1g} und e_g Orbitalen assoziierten Komponenten I und II vorliegen. Die relative Lage dieser beiden Komponenten verändert sich im Verlauf der Deinterkalation dennoch nicht. Weiterhin ist der Abstand

konstant geringer als in der Kobalt L-Kante (~ 1 eV im Gegensatz zu ~ 2 eV). Der genaue Grund für diese Differenzen ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zu klären. Da im XAS Prozess allerdings immer auch Elektronenlöcher im angeregten Kernniveau des entsprechenden Atoms entstehen, ist Einfluss von diesen denkbar. Die scheinbaren Differenzen der relativen Lage der Hybridorbitale zwischen O2p und Co3d a_{1g} bzw. e_g wären somit auf das Messverfahren der Röntgenabsorption zurückzuführen.

Für Lichtenergien über 535 eV sind Röntgenabsorptionen durch Übergänge in höhergelegene Orbitale zu beobachten. Für die auftretenden, relativ unstrukturierten Komponenten wird üblicherweise von Übergängen in O2p-Co4sp Hybridorbitale ausgegangen. Teilweise wird in der Literatur auch ein gewisser Anteil von Übergängen in O3p Orbitale diskutiert [73], Czyzyk et al. zeigten allerdings durch Berechnungen, dass bis ca. 15 eV oberhalb der Absorptionsenergie ausschließlich von O2p Zuständen auszugehen ist [42]. Ensling sieht für stöchiometrisches LiCoO₂ zwei Maxima bei 538,5 und 542,1 eV [40], welche er nach de Groot et al. [147] auf die O_h Symmetrie des Materials zurückführt. Eine solche Struktur konnte auch hier für ungeladene, hoch interkalierte Na_xCoO₂ Kathodenschichten gemessen werden. Wu et al. ordnen eine schwache Schulter etwa 5 eV über der Absorptionskante einem Übergang in hybridisierte O2p-Na3p Zustände zu [59]; auch dies kann man für hoch interkalierte Na_xCoO₂ Kathodenschichten messen (siehe Abbildung 65). Mit fortschreitender Deinterkalation der Na_xCoO₂ Dünnschichtkathode wird das breite Absorptionssignal zwischen 540 und 545 eV zunehmend strukturloser. Diese Änderung der Röntgenabsorption kann mit dem Übergang von einer O_h Symmetrie zur D_{3d} Symmetrie in Verbindung gebracht werden.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Sauerstoff K-Kante bei der Deinterkalation von Na_xCoO₂ wesentlich stärkere Änderungen als die Kobalt L-Kante aufweist. Dieses Verhalten lässt auf ein stark hybridisiertes System schließen, in dem davon ausgegangen werden muss, dass der theoretische Co³⁺/Co⁴⁺ Redoxprozess mit einer erheblichen Rehybridisierung der Orbitale im CoO₆ Oktaeder einhergeht. Anhand der deutlichen Separation der Komponenten, welche O2p Zuständen in Hybridisierung mit Co³⁺ und Co⁴⁺ zuzuordnen sind, lässt sich eine vollständige Delokalisation der Elektronen jedoch ausschließen. Es handelt sich bei Na_xCoO₂ folglich um ein Material mit teillokalisierten Elektronen, welche innerhalb eines CoO₆ Oktaeders ausgesprochen mobil sind. Bedenkt man die zu erwartenden Coulombwechselwirkungen zwischen Elektronenlöchern und Natriumvakanzten, kann davon ausgegangen werden, dass diese sich immer in relativer Nähe befinden. Für hohe Zellspannungen lässt sich weiterhin die Ausbildung einer peroxidischen Komponente beobachten, wie sie auch im Photoemissionsspektrum auftritt. Das Kathodenmaterial Na_xCoO₂ weist somit eine deutliche Sauerstoffredoxaktivität auf, welche man in Kobalt-Sauerstoff Hybridisierungen und Bildungen einer Peroxidspezies unterteilen kann.

6.4.3 Natrium K-Kante

Im Gegensatz zu den diskutierten Sauerstoff-K und Kobalt-L Absorptionskanten ist die Interpretation der Natrium K-Kante vergleichsweise unsicher. Literaturdaten zu dieser Absorptionskante existieren kaum, einzig Kroll geht in seiner Arbeit kurz auf die Natrium K-Kante von Na_xCoO_2 ein [31]. Da man bei Schichtgitteroxidkathodenmaterialien davon ausgeht, dass das jeweilige Alkalielement vollständig ionisch vorliegt und die entsprechenden Elektronen ins CoO_2 Wirtsgitter abgegeben hat, ist es nicht verwunderlich, dass sich Studien zur elektronischen Struktur auf kobalt- und sauerstoffartige Zustände beschränken. An dieser Stelle soll trotzdem ein kurzer Einblick in die Absorptionsdaten zur Natrium K-Kante gegeben werden.

Bei der Röntgenabsorption an der Natrium K-Kante kommt es zu einer Anregung von Natrium 1s Elektronen in unbesetzte Zustände. Da die 2p Orbitale bei Natrium vollständig besetzt sind, ist hier, entsprechend den Dipolregeln $\Delta l \pm 1$, ein Übergang in 3p Orbitale zu erwarten. In DFT Berechnungen zu Na_xCoO_2 zeigte sich, dass die 3p und 3s Zustände von Natrium energetisch nahezu identisch sind, es ist somit von einer sp^2 Hybridisierung auszugehen [233]. Bei der Röntgenabsorption wird ein Übergang in diese Zustände stattfinden. Da die sp^2 Orbitale des Natrium orthogonal zu den CoO_2 Ebenen ausgerichtet sind, ermöglichen sie einen Elektronenübergang zwischen den angrenzenden Ebenen [233].

Im XAS kann man für alle Interkalationsgrade deutlich eine schmale Komponente α bei 1076,5 eV sehen (siehe Abbildung 66). Zu höheren Energien schließt sich ein je nach Interkalationsgrad mehr oder weniger strukturierter breiter Bereich β bis ca. 1090 eV an. Mit steigender Zellspannung sinkt die Intensität beider Bereiche, da der Natriumgehalt der Probe abnimmt. Weiterhin verändert sich das Verhältnis zwischen der Komponente α und dem Bereich β mit dem Interkalationsgrad. Während die maximale Intensität für hoch interkalierte Proben klar durch Komponente α hervorgerufen wird, ist für stark deinterkalierte Proben keine Differenz der Maximalintensitäten messbar. Kroll sieht im von ihm betrachteten Interkalationsbereich $0,5 \leq x \leq 0,7$ ebenfalls diese zwei Bereiche und eine identische Entwicklung der relativen Intensitäten [31]. Bei der Absorption von senkrecht zur c-Achse polarisiertem Licht sieht Kroll eine wesentlich höhere Intensität der Komponente α . Kroll geht davon aus, dass der Bereich β durch die vielen verschiedenen möglichen Wechselwirkungspfade zwischen Sauerstoff und Natrium hervorgerufen wird. Die stärkere Strukturierung des Bereichs β für höhere Interkalationsgrade entspricht mehr möglichen Sauerstoff-Sauerstoff hopping Pfaden über unterschiedliche Natriumgitterplätze, wie von Johannes et al. beschrieben [233].

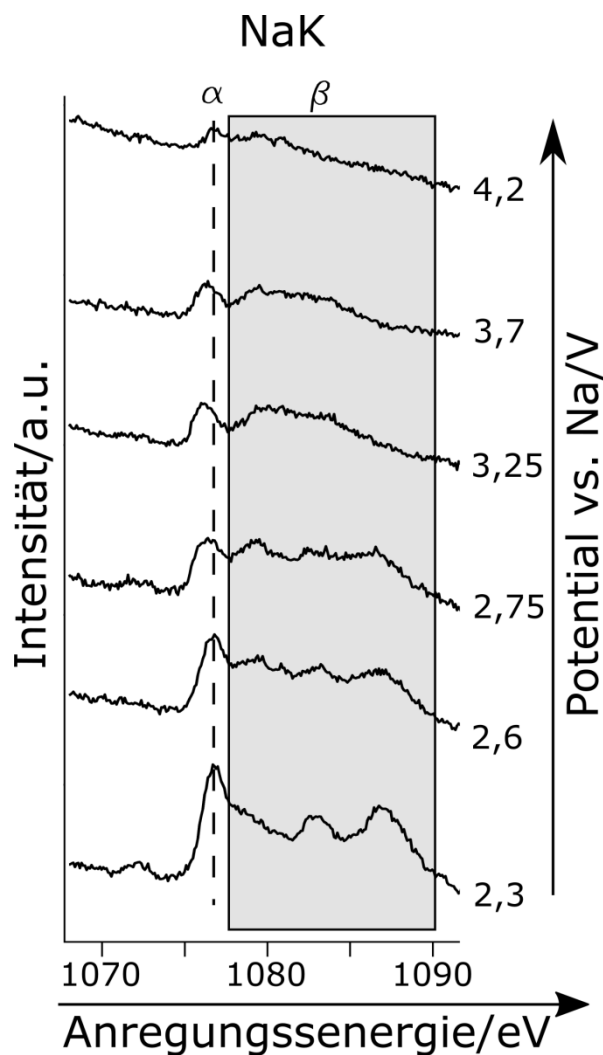


Abbildung 66: Natrium K-Kanten XAS Spektren von Na_xCoO₂ Kathodenschichten bei unterschiedlichen Ladezuständen

6.5 Elektronische Struktur

Durch Kombination der XPS und XAS Daten zu Na_xCoO₂ lässt sich die elektronische Struktur des Kathodenmaterials für verschiedene Ladezustände konstruieren. In Abbildung 67 ist für ausgewählte Interkalationsgrade eine schematische Darstellung derselben gezeigt. Das hier stattfindende Aufspalten der t_{2g} Zustände des Kobalts ist prinzipiell in Abbildung 7 im Abschnitt 2.2.2 dargestellt. Hoch interkaliertes Na_xCoO₂ zeigt dabei eine Struktur ähnlich zum artverwandten Kathodenmaterial LiCoO₂: Im Valenzband dominieren nahe des Fermi-niveaus Kobalt t_{2g} Zustände, die klar von den breiten O2p artigen Zuständen zu trennen sind. Im Leitungsband liegen hybridisierte Kobalt-Sauerstoff Zustände vor. Eine ähnliche Struktur wurde in der Literatur für LiCoO₂ vielfach gezeigt [62, 74, 208, 234, 235]. Mit der Deinterkalation kann man insbesondere im Leitungsband eine komplexere Struktur erkennen. Die Oxidation des Kobalts sorgt für ein Absenken der Symmetrie, welches mit einer Aufspaltung der elektronischen Zustände einhergeht. Die neu entstehenden, Co⁴⁺-O2p Hybridorbitale sind besonders deutlich anhand der Sauerstoffabsorption zu beobachten. Es zeigt sich hier schon für geringe Deinterkalationsgrade eine deutliche Änderung der

elektronischen Struktur aufgrund einer Rehybridisierung der Sauerstoff und Kobalt Zustände. Mit fortschreitender Deinterkalation gewinnen die mit Sauerstoff hybridisierten $\text{Co}^{4+} e_g$ und a_{1g} Orbitale an Intensität, während das $\text{Co}^{3+} e_g\text{-O}2p$ Orbital schwächer wird. Anhand der beobachteten $\text{Co}3d$ -Aufspaltung (im Leitungsband) ist auch im Valenzband eine Aufspaltung der elektronischen Zustände zu erwarten. Dies wurde experimentell jedoch lediglich als Verbreiterung der $\text{Co}3d$ Emission registriert (siehe Abschnitt 6.3.5), weshalb in Abbildung 67 ebenfalls keine klare Aufspaltung sondern eine Verbreiterung dargestellt ist. In den Arbeiten der Gruppen um Ikeda [55] und Okamoto [56] wurde die Aufspaltung der besetzten $\text{Co}3d t_{2g}$ Orbitale in a_{1g} und e_g' Zustände am Valenzband von Li_xCoO_2 Einkristallen mittels UPS gemessen (siehe Abbildung 8 in Abschnitt 2.2.2). Der dort gezeigte Effekt ist mit den XPS Messungen dieser Arbeit nicht klar auflösbar. Aufgrund des geringen Wirkquerschnitts von Sauerstoff Valenzbandzuständen bei Anregung mit Al-K_α Strahlung ist auch eine detailliertere Unterscheidung unterschiedlicher Beiträge zum $\text{O}2p$ Band hier nicht möglich. Aus diesem Grund ist in Abbildung 67 lediglich ein breiter $\text{O}2p$ Bereich gezeigt. Ensling unterteilte diesen für stöchiometrisches LiCoO_2 anhand resonanter Photoelektronenspektroskopie in „reine“ $\text{O}2p$ Zustände, sowie Hybridisierungen mit $\text{Co}3d$ bzw. $\text{Co}4sp$ [40]. Aufgrund der unterschiedlichen hier gezeigten Interkalationsgrade ist jedoch gut zu beobachten, dass mit sinkendem Interkalationsgrad die Kobalt und Sauerstoff Zustände stärker überlappen. Dieses Verhalten wurde für Schichtgitteroxide bereits berichtet, die spektroskopischen Daten waren allerdings aufgrund von Oberflächenschichten auf den untersuchten Proben wenig belastbar [40, 60, 62]. Für stark deinterkaliertes Material sind auch im Valenz- und Leitungsband Beiträge der peroxidartigen Komponenten zu erwarten. In beiden Bereichen der elektronischen Struktur deuten sich bei stark deinterkaliertem Na_xCoO_2 neue Komponenten an, welche den peroxidartigen Sauerstoffdimeren zugeordnet werden können. Anhand der vorliegenden Spektren ist diese Entwicklung allerdings nicht vollkommen zweifelsfrei.

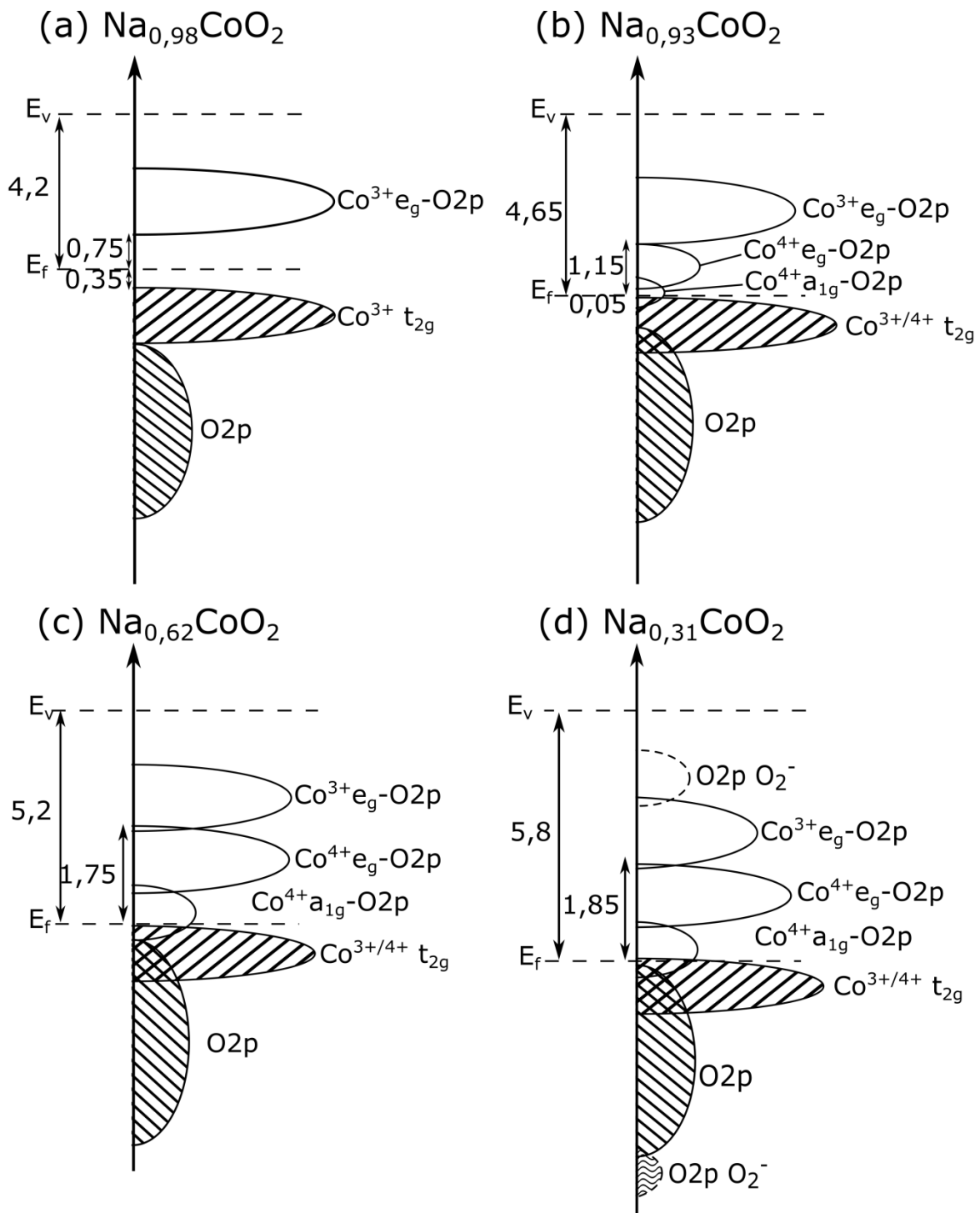


Abbildung 67: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von Na_xCoO_2 Kathodenmaterial für verschiedene Ladezustände, besetzte Zustände sind schraffiert dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass die $\text{Co}^{3+/4+} t_{2g}$ Zustände für Co^{4+} in a_{1g} und e_g' aufgespalten sind. Da diese Aufspaltung jedoch sehr gering ist und nicht zweifelsfrei gemessen wurde, ist hier die übersichtlichere Vereinfachung $\text{Co}^{3+/4+} t_{2g}$ dargestellt. Die für stark deinterkalierte Proben (d) gezeigten Peroxokomponenten sind anhand der Spektren nicht zweifelsfrei nachzuweisen, erscheinen jedoch wahrscheinlich. Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben.

Im Zusammenhang mit den verschiedenen Co3d-O2p Hybridorbitalen stellt sich die Frage, von welcher Natur die beim Laden einer Zelle induzierten Elektronenlöcher sind. Da nach dem Aufspalten der Kobalt t_{2g} Zustände in a_{1g} und e_g' nur a_{1g} Zustände am Fermi-niveau vorliegen, sollten Elektronenlöcher a_{1g} artig sein. Ein solches Verhalten wurde auch für Na_xCoO_2 basierte Supraleiter proklamiert (siehe Abschnitt 2.2.5). Mizokawa et al. [53] und Lin et al. [222] sprechen hingegen von e_g und a_{1g} artigen Löchern. Dies deckt sich damit, dass für deinterkalierte Proben nur eine sehr geringe Separation der elektronischen Zustände existiert.

Neben der Veränderung der Struktur der elektronischen Zustände ändert sich mit der Deinterkalation auch deren relative Lage. In Abbildung 67 ist jeweils der Abstand zwischen Fermi-niveau und $Co^{3+}e_g$ -O2p Hybridorbitalen angegeben. Für hoch interkaliertes Na_xCoO_2 kann dieser Wert als Leitungsbandminimum angesehen werden. Es ergibt sich anhand der spektroskopischen Daten eine Bandlücke von 1,1 eV, was gut mit Berechnungen zu $NaCoO_2$ übereinstimmt [38]. Mit der Deinterkalation des Materials steigt der Abstand von $Co^{3+}e_g$ -O2p Hybridorbitalen zum Fermi-niveau. Da die Zustände unterhalb der $Co^{3+}e_g$ -O2p Hybridorbitale jedoch nicht zu vernachlässigende Intensitäten zeigen, kann dies nicht als eine größer werdende Bandlücke interpretiert werden.

Auch die absolute Lage (bezogen auf das Vakuumniveau) der besetzten und unbesetzten Zustände verändert sich mit der Deinterkalation. Nach der gängigen Theorie zur Verknüpfung von Batteriespannung und elektronischer Struktur ist eine Verschiebung des Fermi-niveaus beim Laden der Modellzelle zu erwarten (siehe Abschnitt 2.1.2.1). Sobald das Fermi-niveau jedoch besetzte Valenzbandzustände erreicht, sollte es nicht mehr zu starken Verschiebungen kommen, man spricht dann von „*Fermi level pinning*“⁴⁶. Wenn das Fermi-niveau um einen Betrag, der nennenswert größer ist als das Valenzbandmaximum (siehe Abbildung 67), nach unten verschoben wird, sollte es zu deutlichen Änderungen der Valenzbandstruktur kommen.

Während der Deinterkalation der Na_xCoO_2 Dünnschichtkathode konnte im operando Experiment eine deutliche Änderung der Fermi-niveauposition beobachtet werden. In den XPS Messungen (welche auf das Fermi-niveau referenziert sind) kam es jedoch nicht zu starken Verschiebungen der Valenz und Kernniveaupositionen. Ändert man die Zellspannung um einen Wert größer als das Valenzbandmaximum, wird hier weder *Fermi level pinning* noch eine starke Änderung des Valenzbands beobachtet. Dieses Verhalten ist ausgesprochen ungewöhnlich und nicht vollständig verstanden. Interessanterweise korreliert die Änderung der Position des Fermi-niveaus bezogen auf das Vakuumniveau (Änderung der Austrittsarbeit) sehr gut mit der Änderung der Batteriespannung, wie in Abbildung 68 dargestellt.

⁴⁶ Als Fermi level pinning ist hier zu verstehen, dass die Position des Fermi-niveaus durch die Entnahme von Elektronen nur in geringem Maße geändert werden kann, wenn das Fermi-niveau direkt an besetzte Zustände grenzt. Dieser Sachverhalt ist auch in Abschnitt 2.1.2.1 beschrieben.

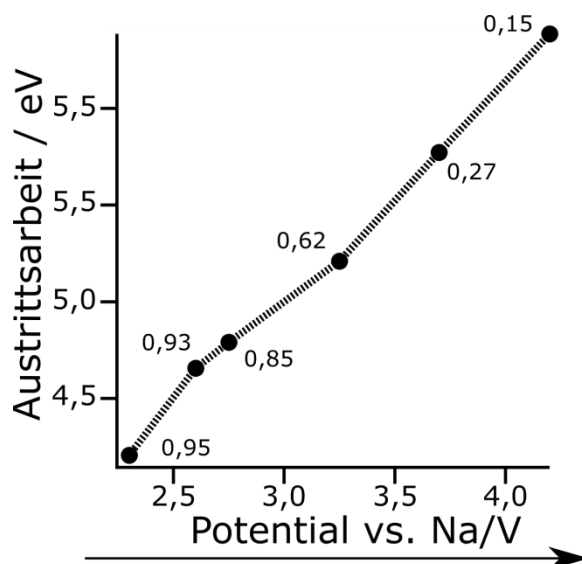


Abbildung 68: Austrittsarbeit von Na_xCoO_2 Kathodenmaterial in Abhängigkeit von der Zellspannung gegen metallisches Natrium. Die angegebenen Interkalationsgrade sind mittels XPS bestimmt und entsprechend als Richtwert zu verstehen.

Für die beobachtete Änderung der Austrittsarbeit des Kathodenmaterials bei der elektrochemischen Deinterkalation von Na_xCoO_2 und deren Korrelation mit der Batteriespannung sind verschiedene Mechanismen denkbar. Eine naheliegende Erklärung für Änderungen der Austrittsarbeit ohne wesentliche Variation des Valenzbandbereichs ist das Auftreten eines Oberflächendipols. In den hier betrachteten Untersuchungen wurde jedoch unter UHV Bedingungen gearbeitet; daher sind Adsorptionsphasen unwahrscheinlich, können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Weiterhin deutet die starke Korrelation von Austrittsarbeit und Zellspannung auf einen inhärenten Effekt des Kathodenmaterials hin. Eine Möglichkeit ist das Auftreten eines Dipols des Materials in den obersten Atomlagen der Na_xCoO_2 Dünnschicht, welcher vom Interkalationsgrad der Gesamtkathode abhängt. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten sind unterschiedliche Natriumionenkonzentrationen in den ersten Lagen des Schichtgitteroxids und/oder oberflächliche Variationen in der Kobalt-Sauerstoff Hybridisierung. Denkbar ist auch, dass die Deinterkalation der recht großen Natriumionen zu Verzerrungen im Kristallgitter und somit zu einer Variation der Madelungkonstante führen (über ähnliches spekulieren auch Lin et al. [222]). Dies könnte ebenfalls in den obersten Ebenen des Materials inhomogen ablaufen und somit zu einer Variation der Austrittsarbeit führen.

Molenda et al. berichteten im Zusammenhang mit dem unstetigen Potentialverlauf von Na_xCoO_2 Kathoden intensive Bandlückenzustände [39, 66, 67, 236]. Nach den Autoren existieren in der Bandlücke von Na_xCoO_2 drei Defektbänder, die im Lade-Entladevorgang sukzessive vom Fermi-niveau durchwandert werden. Der Wechsel zwischen Bereichen hoher und niedriger Zustandsdichte verursacht laut Molenda et al. den charakteristischen, stufenartigen Potentialverlauf (siehe Abschnitt 2.1.2.1). In den hier gezeigten Versuchen zu teilinterkaliertem Na_xCoO_2 wurden diese Defektbänder nicht beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass zwischen den von Molenda et al. gewählten Simulationsparametern und den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit nicht zu vernachlässigende Differenzen existieren.

7 Zellspannung und Stabilität

7.1 Entwicklung der Spannung von Zellen mit Na_xCoO_2 Kathode

Die im letzten Kapitel gezeigten, korrelierten elektrochemischen und photoelektronischen Messungen am Schichtgitteroxiddkathodenmaterial Na_xCoO_2 ermöglichen eine grundlegende Diskussion der Zellspannung. Eine solche Diskussion ist im Fall des Kathodenmaterials Na_xCoO_2 von besonderem Interesse, da der typischerweise beobachtete, stufenartige Potentialverlauf nicht vollständig verstanden ist. Die nun folgende Diskussion der Zellspannung von Na_xCoO_2 erhebt nicht den Anspruch einer vollständigen Klärung aller Sachverhalte, es sollen vielmehr beobachtete Phänomene und existierende Literaturansichten dargelegt werden.

Beim Spannungsverlauf zahlreicher Na_xCoO_2 Modellzellen zeigte sich, dass das in der Literatur beschriebene Stufenverhalten der Ladekurve nicht immer gleich ausgeprägt war. Stark ausgeprägte, nahezu rechtwinklige Stufen in der Ladekurve von Na_xCoO_2 zeigten sich nur für Kathodenschichten, welche nach der PLD Abscheidung einer Wärmebehandlung unterzogen wurden⁴⁷. Diese Schichten zeigten in der Röntgenbeugung eine stärkere Kristallinität, es handelte sich jedoch um dieselbe Phase wie vor der Wärmebehandlung, P2. Aufgrund von Oberflächenkontaminationen der wärmebehandelten Proben waren diese für XPS/XAS Messungen allerdings ungeeignet (siehe Abschnitt 6.1). Anhand der Abhängigkeit der Potentialstufen von der Wärmebehandlung kann man darauf schließen, dass die kristallographische Struktur einen wesentlichen Einfluss auf den Potentialverlauf von Na_xCoO_2 hat. Liu et al. berichten allgemein, dass eine Amorphisierung von Elektrodenmaterialien zu einem geneigten Potentialverlauf ohne Spannungssprünge beim Ladeprozess führt [11]. Berthelot et al. beschreiben Potentialsprünge in Na_xCoO_2 als Phasenumwandlungen aufgrund von Neuordnungen der Natriumvakanzten [7]. In den hier mittels XPS und XAS untersuchten Proben konnten sich die in der Literatur berichteten Phasenumwandlungen [7] und Natriumionenordnungen [26] aufgrund der geringen Kristallinität und damit einhergehenden geringen Ionenmobilität nicht in dem Maße ausbilden, dass alle bekannten Potentialstufen klar ausgeprägt waren.

In der Literatur zu Batterien wird die Zellspannung einer elektrochemischen Paarung oftmals nicht mit der kristallographischen sondern mit der elektronischen Struktur der Elektrodenmaterialien korreliert [11, 208]. Bei hinreichender Nahordnung ist auch die elektronische Struktur einer niedrig kristallinen Probe repräsentativ für das zu untersuchende Material. Die Daten zur elektronischen Struktur von Na_xCoO_2 können also zur Erklärung der Zellspannung genutzt werden.

⁴⁷ Details zu wärmebehandelten Proben werden in der Arbeit von Philipp Kehne betrachtet

Betrachtet man die Austrittsarbeit von Na_xCoO_2 Dünnschichtkathoden (Abbildung 68) bei verschiedenen Potentialen gegenüber Natrium, lässt sich eine überraschend deutliche Korrelation erkennen. Mit steigendem Batteriepotential zeigt das Kathodenmaterial eine steigende Austrittsarbeit. Dieses Verhalten entspricht dem von Goodenough und Kim erwähnten Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und Zellpotential [208]. Eine Korrelation beider Größen erfolgte bisher meist theoretisch, lediglich Tonti et al. betrachteten Potential und Photoemissionsspektrum einer TiS_2 Elektrode [18]. Die in Abbildung 68 gezeigten Daten demonstrieren die Gültigkeit des in der Literatur üblichen Konzepts der Beziehung von elektronischer Struktur zu Batteriespannung (siehe Abschnitt 2.1.2.1). Man geht dabei davon aus, dass sich die offene Klemmspannung einer Batteriezelle aus einem elektronischem und einem ionischen Anteil zusammensetzt. Diese beiden Anteile entsprechen wiederum der Differenz der chemischen Potentiale der jeweiligen Spezies. Als gutes Maß für das chemische Potential der Elektronen wird üblicherweise die Austrittsarbeit angesehen. Somit beschreibt die Austrittsarbeit den elektronischen Teil des Potentials einer Elektrode. Zu beachten ist jedoch, dass sich die Austrittsarbeit aus dem chemischen Potential der Elektronen und dem Oberflächendipol zusammensetzt. Da der elektronische Anteil der Batteriespannung sich nur aus der Differenz der chemischen Potentiale der Elektronen in den beiden Elektroden ergibt, ist der Oberflächendipol hier als Fehlerquelle zu betrachten. Aufgrund der ausgesprochen kontaminationsarmen Oberflächen der hier untersuchten Proben kann aber zumindest davon ausgegangen werden, dass der Oberflächendipol weitestgehend konstant ist. Somit können die Änderungen der Austrittsarbeit mit der Deinterkalation auf die Entwicklung der elektronischen Struktur zurückgeführt werden.

Für die Differenz zwischen Zellspannung und Austrittsarbeit ergibt sich hier ein nahezu konstanter Wert von etwa 2 eV. Nach dem Bild zweier Elektroden unterschiedlicher Fermi-niveaus, die über das Vakuumniveau verbunden sind, sollte dieser Wert der Austrittsarbeit von Natrium entsprechen. Literaturwerte für φ_{Na} betragen 2,28 eV, es ergibt sich somit eine geringe Differenz, welche auf den ionischen Beitrag zur Zellspannung zurückgeführt werden kann. Wie schon bei Tonti et al. zeigt sich somit, dass der elektronische Anteil bei der Batteriespannung dominiert [18].

Zum Beginn des Ladeprozesses ist eine deutliche Änderung des Valenzbandmaximums zu messen. Dies zeigt eine Verschiebung des Fermi-niveaus von einem Wert innerhalb der Bandlücke hin zur Grenze der besetzten Zustände an. Die Korrelation der Verschiebung des Fermi-niveaus mit der Änderung der Zellspannung ist für den Potentialbereich $\leq 2,6$ V ausgesprochen gut. In diesem Bereich gilt das Modell einer Änderung der Zellspannung durch Verschiebung des Fermi-niveaus innerhalb der Bandlücke. Beim weiteren Laden der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Na}$ Zelle ist das Fermi-niveau durch die besetzten Co3d Zustände gewissermaßen fixiert. Da besetzte Zustände direkt am Fermi-niveau vorliegen, ist eine starke Verschiebung desselben nur durch die Entnahme einer großen Zahl von Elektronen zu erwarten.

Betrachtet man die Entwicklung der besetzten Zustände bei steigendem Zellpotential, zeigt sich eine recht geringe Änderung. Die relative Lage des Fermi-niveaus zu den Co3d Zuständen verändert sich kaum. Das Steigen der Zellspannung über 2,6 V kann somit in einem Modell

einer starren Bandstruktur nicht erklärt werden. Messungen zur absoluten Lage des Fermi-niveaus (Bezugspunkt Vakuumniveau) sowie die Untersuchungen der unbesetzten Zustände belegen eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur mit der Deinterkalation. Im Kathodenmaterial Na_xCoO_2 kommt es somit während der Deinterkalation zu einer Umordnung der elektronischen Zustände.

7.2 Spannungsdifferenz natrium- und lithiumbasierter Zellen

Betrachtet man die Lage des Fermi-niveaus in Bezug auf das Vakuumniveau, zeigt sich, dass die Annahme, dass die Zellspannung in guter Näherung der Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden entspricht, zutrifft. Vergleicht man wiederum Na_xCoO_2 mit Li_xCoO_2 lässt sich erkennen, dass die verhältnismäßig geringen Zellspannungen von Na_xCoO_2 Batterien durch das Kathodenmaterial verursacht werden. Beim intensiv untersuchten Schichtgitteroxid LiCoO_2 , zeigt sich für das voll interkalierte Material eine Austrittsarbeit von 5,3 eV bei einer Zellspannung von 3,0 V gegenüber Lithium [40]. Eine Na_xCoO_2 Kathode mit einer Austrittsarbeit von etwa 5,3 eV zeigte eine Zellspannung von 3,25 V. Für elektronisch vergleichbare Kathodenmaterialien weisen natriumbasierte Batterien demnach ein höheres Potential auf als Lithiumionen-Batterien. Dieses Verhalten widerspricht der vielfach in der Literatur anzufindenden Argumentation, dass Natrium- gegenüber Lithiumzellen ein geringeres Potential aufweisen, da das Standardpotential von Natrium ca. 0,3 V höher ist als das von Lithium. Berücksichtigt man die Definition des Standardpotentials als Potential einer Elektrode in einer wässrigen Umgebung mit 1 mol/l Konzentration der ionischen Spezies, wird deutlich, dass diese Bedingungen in heute üblichen Batterien nicht einmal näherungsweise gegeben sind. Ong et al. betrachteten deshalb die Zellspannung von Natriumionen und Lithiumionen basierten Interkalationsbatterien fundamentaler [237]: Das Potential einer Interkalationselektrode⁴⁸ wird durch die thermodynamischen Triebkräfte bei der Ionen- und Elektronenentnahme bestimmt. Sowohl für die Anode als auch für die Kathode lässt sich dieser Vorgang in Teilvorgänge zerlegen (siehe Abbildung 69). Die Deinterkalation einer Wirtsstruktur entspricht der Entnahme eines Alkaliatoms (Energieaufwand: $\Delta G_{\text{Atom}}^{\text{Elektrode}}$), der Ionisation desselben (Energieaufwand: Ionisationsenergie IE) und der Solvation des Ions im Lösemittel (Energieaufwand: $\Delta G_{\text{solv}}^{A^+}$).

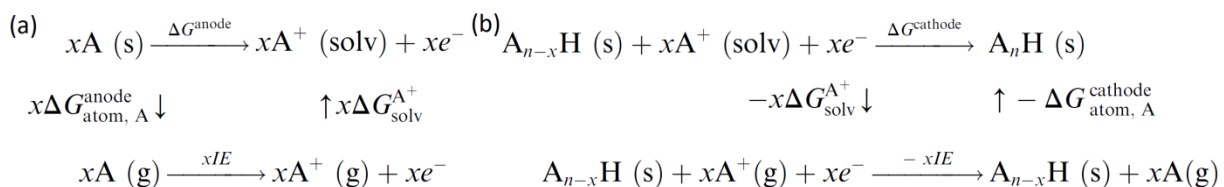


Abbildung 69: Thermodynamische Triebkräfte bei der Ionenentnahme aus metallischen Alkalianden (a) bzw. Interkalationskathoden (H=Wirts-/Hostmaterial) (b) nach Ong et al. [237]

⁴⁸ Reine Alkalimetalle können als Wirtsstruktur eines Elektronengitters aufgefasst werden, in das Alkaliionen interkaliert sind.

Für eine wässrige Lösung ergibt sich auch mit dieser Berechnung ein um etwa 0,3 V höheres Elektrodenpotential für Natrium verglichen mit Lithium. Der dominierende Faktor dabei ist die 1,1 eV höhere Solvatationsenergie für Lithium. Da für die Zellspannung lediglich die Differenz der Elektrodenpotentiale relevant ist, entfallen jedoch die Beiträge der Solvatationsenergie des Alkaliions sowie die Ionisationsenergie des Alkaliions (diese Vorgänge laufen an beiden Elektroden umgekehrt ab). Für ein lösemittelunabhängiges Potential der Alkalianoden bietet sich die Referenzierung auf den atomaren Zustand des Alkalis an. Es ergibt sich nach Ong et al. somit ein Beitrag der Natriumanode zum Zellpotential, welcher 0,53 V höher ist als für die Lithiumanode. Das in der Praxis üblicherweise zu beobachtende geringere Potential von natriumbasierten Zellen führen Ong et al. somit auf das Kathodenmaterial zurück [237]. Dieses Verhalten entspricht qualitativ der Spannungsdifferenz elektronisch vergleichbarer Kathodenmaterialien.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Spannung einer Batteriezelle von der Differenz der Austrittsarbeiten – und somit von der Lage des Fermi-niveaus – der gepaarten Elektroden dominiert wird. Im Fall von hoch kristallinen Materialien können Phasenumwandlungen im Elektrodenmaterial dazu führen, dass sich Potentialstufen zeigen. Es ist davon auszugehen, dass starke Änderungen des elektrochemischen Potentials mit Sprüngen in der Austrittsarbeit einhergehen.

7.3 Stabilität des Sauerstoffredoxprozess unter Betrachtung der elektronischen Struktur

Eine wesentliche Erkenntnis der XPS und XAS Messungen an Na_xCoO_2 Kathodenmaterial ist die starke Einbindung von Sauerstoff in den Ladungsausgleich bei der Deinterkalation des Materials. Interessant ist, dass die Oxidation von Sauerstoff im verwandten Schichtgitteroxid Li_xCoO_2 mit einer Degradation des Materials einhergeht, Na_xCoO_2 zeigte in dieser Arbeit hingegen bereits im reversiblen Potentialbereich eine gewisse Anionenoxidation.

Ein reversibler Anionenredoxprozess wird momentan im Zusammenhang mit überstöchiometrischen Schichtgitteroxidskathodenmaterialien (Li_2MO_3) untersucht. Xie et al. diskutierten kürzlich Sauerstoffredoxprozesse in lithiumreichen Schichtgitteroxiden im Hinblick auf die unterschiedlichen Möglichkeiten der Entwicklung der elektronischen Struktur [238]. In einer allgemeinen Behandlung der Sauerstoffoxidation in Li_2MO_3 Verbindungen betrachteten Xie et al. die Tendenz zur Bildung von Sauerstoffvakanz. Diese Stabilität gegenüber Sauerstoffverlust steigt den Autoren zufolge für Übergangsmetalle höherer Perioden (4d und 5d Metalle) und für stark kovalente Übergangsmetall-Sauerstoff Bindungen. Bei Lithiumextraktion (gleichbedeutend mit Oxidation des Wirtsmaterials) wird Sauerstoffverlust wahrscheinlicher, gleiches gilt für die Zunahme der Besetzung des Valenz d Orbitals. Für eine einfache Beschreibung der Kovalenz der Übergangsmetall-Sauerstoff Bindung nutzen Xie et al. das Prinzip von Mott-Hubbard- und Ladungstransfer-Leitfähigkeit. Im Mott-Hubbard Fall mit $U \ll \Delta$ kommt es zu einem reinen Kationenredoxvorgang, da die $\text{O}2p$ Zustände weit vom Fermi-niveau entfernt sind. Im Ladungstransfer Regime $U \gg \Delta$ sind

O2p artige Zustände nahe des Fermi-niveaus vorhanden, es kommt zu einer Anionenoxidation, welche zu Sauerstoffverlust führt. Für den Sonderfall, dass die elektronischen Zustände des Zentralions und der Liganden eine ähnliche energetische Lage besitzen, kommt es zu einem gemischten kationisch/anionischen Redoxprozess. Durch lokale Verzerrungen können die O2p und M(d) Orbitale kovalent interagieren (*reductive coupling*), was die Energie des Gesamtsystems senkt. Diese Interaktion führt zur Bildung von Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkungen (O_2^{n-}). Bei einem hinreichenden kovalenten Anteil der Übergangsmetall-Sauerstoff Bindung ist das entstehende Sauerstoffdimer jedoch weiterhin im Kristallgitter eingebunden.

Saubanère et al. zeigten für das Kathodenmaterial Li_2RuO_3 einen entscheidenden Unterschied abhängig davon, ob Berechnungen zur elektronischen Struktur unter der Annahme einer festen Bandstruktur oder einer festen Struktur gemacht wurden [221]. Das Bild der elektronischen Struktur deckt sich dabei mit dem von Xie et al. für beschriebenen *reductive coupling* Mechanismus. Durch die Entnahme von Alkaliionen kommt es zu einer Änderung der Bandstruktur, was zu einer stärkeren Beteiligung sauerstoffartiger Zustände am Redoxprozess führt. Nach den Autoren ist der ladungskompensierende Redoxprozess zum Beginn der elektrochemischen Deinterkalation vom Übergangsmetall dominiert. Aufgrund des Wandels der elektronischen Struktur mit der Alkalideinterkalation kommt es jedoch zu einer zunehmenden Beteiligung der Anionen am Redoxprozess. Bei ausreichender Oxidation des Sauerstoffs bilden sich nach Saubanère et al. peroxidartige Komponenten aus, was zu einer Aufspaltung der elektronischen Zustände führt (siehe Abbildung 70). Durch den hohen kovalenten Bindungsanteil in Li_2RuO_3 sind die peroxidartigen Komponenten weiterhin im Material gebunden, so dass es zu einem reversiblen Anionenredoxprozess kommen kann.

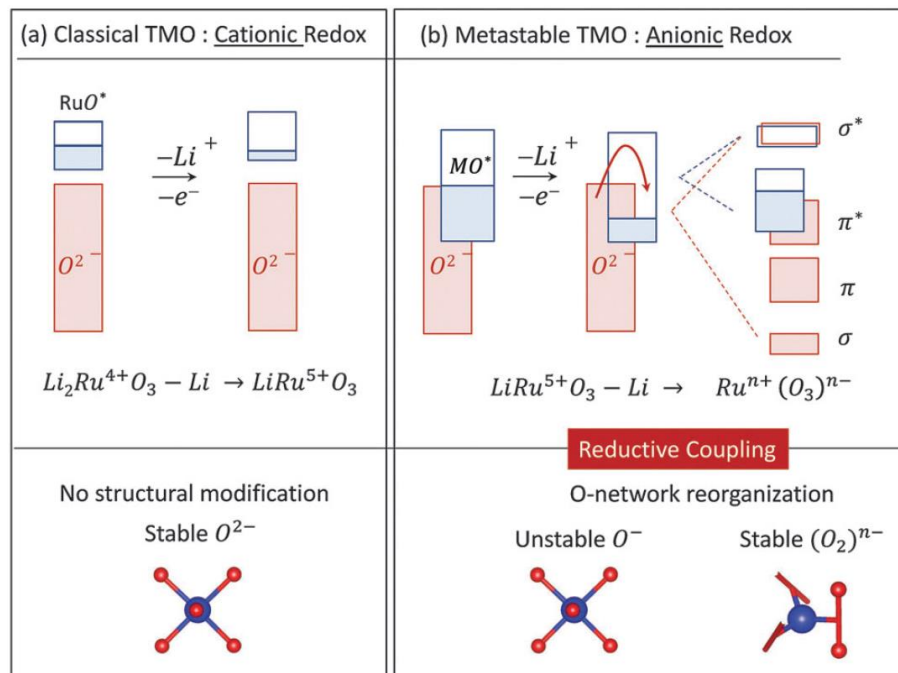


Abbildung 70: Schematische Darstellung der Bänderstruktur eines Kathodenmaterials bei reinem Kationenredoxprozess (a) und gemischtem Kationen/Anionenredox (b) [221].

Die in Kapitel 6 gezeigten Spektren zu Na_xCoO_2 zeigen eine ausgesprochen starke Hybridisierung der Übergangsmetall-Sauerstoff Bindung, sowie die Ausbildung einer peroxidartigen Komponente bei der Deinterkalation. Geht man davon aus, dass die von Xie et al. beschriebenen Bedingungen für einen reversiblen Anionenredoxprozess in Li_2MO_3 Verbindungen auf Na_xCoO_2 übertragbar sind, sind das Hubbard U und die Ladungstransferenergie Δ entscheidend für die Art des Ladungsausgleichs. Für das Schichtgitteroxid Na_xCoO_2 werden Simulationen mit einem Wert von 5 eV für U durchgeführt [222]. Die Ladungstransferenergie ist abhängig vom Interkalationsgrad, es finden sich Werte von $\Delta = 3\text{-}4$ eV für das voll interkalierte System und $\Delta = -1$ eV für den Grenzfall totaler Deinterkalation [31, 59, 73, 222]. Aufgrund der Möglichkeit verschiedener Ligandenlochkonfigurationen (siehe 2.2.2 und [41]) ist hier davon auszugehen, dass die energetische Lage der $\text{Co}3d$ und $\text{O}2p$ Orbitale nahezu identisch ist, es kommt somit zum *reductive coupling* Mechanismus. Da die Sauerstoff-Übergangsmetall Bindung in Na_xCoO_2 einen ausreichenden kovalenten Anteil aufweist, bilden sich schwach gebundene O_2^{n-} Komponenten, welche spektroskopisch detektiert wurden. Entsprechend der Beschreibung von Xie et al. zeigt sich der gemischte kationisch/anionische Redoxprozess im Wesentlichen in der elektronischen Struktur des Sauerstoffs (insbesondere in der Sauerstoff K-Absorptionskante, siehe Abschnitt 6.4.2) [238]. Wie von Saubanère et al. für Li_2RuO_3 gezeigt, gibt es auch für Na_xCoO_2 einen zweischrittigen Ladungsausgleich durch hybridisierte Übergangsmetall-Sauerstoff Orbitale und gebundene peroxidartige Komponenten. Dieses Verhalten deckt sich auch mit Titrationsversuchen zur Untersuchung der Valenz von Kobaltionen in Na_xCoO_2 während der Deinterkalation, bei denen sich für $x < 0,5$ keine signifikante Änderung des Oxidationszustands von Kobalt zeigte [202].

Interessant ist, dass der Sauerstoffoxidationsprozess im Kathodenmaterial Na_xCoO_2 bei wesentlich geringeren Zellpotentialen einsetzt, als in überstöchiometrischen, lithiumbasierten Schichtgitteroxiden [211, 221]. Weiterhin gehen Xie et al. explizit davon aus, dass „alkaliarme“ Schichtgitteroxide (AMO_2) aufgrund des niedrigen Sauerstoff:Übergangsmetall Verhältnisses keine Aktivität der Anionen im Ladungsausgleich zeigen und sich bei beginnender Sauerstoffoxidation zersetzen [238], dies ist hier nicht der Fall.

In Anbetracht der offensichtlichen Diskrepanz zwischen den Kathodenmaterialien LiCoO_2 und NaCoO_2 ist ein Einfluss des Alkaliions naheliegend. Da der Ionenradius von Natrium größer als von Lithium ist, kann davon auszugehen werden, dass die Deinterkalation von Ionen in natriumhaltigen Schichtgitteroxiden zu größeren strukturellen Verzerrungen als in lithiumbasierten führt. Eine stärkere Verzerrung der Struktur wird potentiell zu lokal kürzeren Abständen zwischen Übergangsmetall und Sauerstoff führen, woraus sich eine stärkere Hybridisierung und leichter einsetzende Anionenredoxprozesse ergeben. Im Lithiumanalogon zu Na_xCoO_2 ist aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien auch ein deutlich anderes Verhalten zu beobachten: Aufgrund der geringeren Ionenradien von Lithium kommt es zu einer schwächeren Verzerrung der Struktur und somit nur zu einer schwachen Hybridisierung der Kobalt-Sauerstoff Bindung. Die Folge des niedrigeren kovalenten Anteils der Kobalt-Sauerstoff Bindung ist eine geringe Bindung des Sauerstoffs bei beginnender Einbindung der

Anionen in den Ladungskompensationsmechanismus. Es kommt somit bei Li_xCoO_2 zu einer Degradation des Materials unter Sauerstoffabgabe. Aufgrund der unterschiedlichen Natur der Kobalt-Sauerstoff Bindung und deren Entwicklung mit der Deinterkalation lässt sich Li_xCoO_2 nur im Interkalationsbereich $0,5 \leq x \leq 1$ reversibel zyklieren, wohingegen in Na_xCoO_2 Interkalationsgrade von $0,3 \leq x$ allgemein als reversibel gelten. In der Zukunft wäre es erstrebenswert, mittels gezielter Beimengung unterschiedlicher Alkaliionen die Verzerrung und somit Hybridisierung und damit die Natur der Sauerstoffoxidation zu steuern.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, modellartige Feststoffbatterien mittels Dünnschichttechnologien ausschließlich unter UHV Bedingungen herzustellen. Für eine anschließende Untersuchung des Kathodenmaterials war es erforderlich, eine (teilweise) ungeschützte Kathodenoberfläche der Modellzelle zu ermöglichen.

Dieses Vorgehen war notwendig, um belastbare photoelektronenspektroskopische Daten zur elektronischen Struktur des Kathodenmaterials der Batterie zu erhalten. In der Literatur zu findende Daten der XPS Signatur von Batteriekathoden sind üblicherweise mithilfe einer Deinterkalation in Flüssigelektrolyt und anschließender post-mortem Analyse ermittelt worden. Dieser experimentelle Ansatz erlaubt es nicht, das Kathodenmaterial frei von Oberflächenschichten zu analysieren. Aufgrund der Oberflächensensitivität der XPS sind die ermittelten Daten somit nicht repräsentativ für das reine Kathodenmaterial. Durch die Überlagerung der Messsignale von Kathodenmaterial und Oberflächenschichten ist die Interpretation einzelner Signale mitunter deutlich erschwert.

8.1 Feststoffbatterien

Vor der Prozessierung im UHV System wurden feststoffbasierte Modellzellen außerhalb des UHV Systems untersucht. Da die Technologie der Feststoffbatterien noch nicht ausreichend etabliert ist, insbesondere für nicht lithiumbasierte Systeme, waren die Studien zum elektrochemischen Verhalten der Modellzellen notwendig. Es wurden zwei unterschiedliche natriumbasierte Systeme betrachtet, welche sich ausschließlich im verwendeten Feststoffelektrolyt unterschieden. Zellen mit $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ wiesen trotz hoher Leitfähigkeiten der ionenleitenden Keramik auffällige Überspannungen auf. Modellzellen mit NASICON Feststoffelektrolyt zeigten hingegen geringere Überspannungen und eine ausgesprochen gute Langzeitstabilität. Detaillierte Studien zu $\text{NaCoO}_2/\text{NASICON}/\text{Na}$ Modellzellen werden in einer Dissertationsschrift von Philipp Kehne erscheinen. Alle Modellzellen zeigten eine Abhängigkeit der Überspannungen von der Oberflächenpräparation: durch Polieren des Feststoffelektrolyten wurden wesentlich geringere Spannungsabfälle erreicht.

8.2 Grenzflächen

Ein entscheidender Punkt, insbesondere für Feststoffbatterien, sind die Grenzflächen unterschiedlicher Materialien. Für ein tieferes Verständnis der elektrochemisch betrachteten Modellzellen wurden Grenzflächenexperimente zu den innerhalb der Zellen auftretenden Materialpaarungen durchgeführt. Ähnlich zum etablierten Feststoffelektrolyt $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigten NASICON Substrate keine Reaktionen beim sukzessiven Aufbringen von metallischen Natriumschichten. Dieses Verhalten ermöglicht die Anwendung in direktem Kontakt zur reinen Natriumanode. An der Grenzfläche zum Kathodenmaterial NaCoO_2 treten insbesondere für $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ deutliche Reaktionen auf. Es kommt zu einer Segregation der

in kommerziellem Na- β'' -Al₂O₃ vorhandenen Calciumverunreinigung in der abgeschiedenen Dünnschichtkathode und an der Kathoden-Elektrolyt Grenzfläche. Aufgrund des hohen Calciumgehalts ist an der Grenzfläche die Bildung eines CaO·Al₂O₃ Mischoxids zu beobachten. Die intensiven Reaktionen an der kathodenseitigen Grenzfläche sorgen dafür, dass Na- β'' -Al₂O₃ als Elektrolyt für Feststoffzellen mit NaCoO₂ Kathoden ungeeignet ist. NASICON Substrate zeigten wesentlich geringere Reaktionen im Grenzflächenbereich, insbesondere keine weitreichende Stöchiometriebeeinflussung des abgeschiedenen Kathodenfilms. Für weitere Untersuchungen wurde aus diesem Grund der Zellaufbau NaCoO₂/NASICON/Na genutzt.

8.3 Operando XPS Technik

Um eine funktionale Modellzelle ausschließlich innerhalb des UHV Systems herzustellen, wurde eine neue experimentelle Vorgehensweise entwickelt. Ein NASICON Substrat wurde mit einem NaCoO₂ Film beschichtet und anschließend mit der Kathodenmaterialseite nach unten in einen speziellen Probenträger überführt. Die somit freiliegende, unbeschichtete Gegenseite konnte entweder mit reinem Natrium oder mit einem Stromableitermetall beschichtet werden. Durch nochmaligen Transfer in einen Probenhalter mit Kontaktierungsmöglichkeit war es möglich, die so entstandene Modellzelle innerhalb der XPS Kammer elektrochemisch zu deinterkalieren. Versuche mit verschiedenen Plattiermaterialien zeigen, dass es nicht möglich ist, die in lithiumbasierten Dünnschichtzellen etablierte Technik des in-situ Plattieren einer Anode problemlos für natriumbasierte Zellen zu übernehmen. Für die Untersuchung von Na_xCoO₂ mit variabler Anregungsenergie an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II wurden unter UHV Bedingungen präparierte Zellen in einer Transportkammer ans Synchrotron gebracht. Für die elektrochemische Deinterkalation wurde an der dortigen Anlage SoLiAS eine separate Zyklierkammer aufgebaut.

8.4 Effekte bei der Deinterkalation von Na_xCoO₂

Die operando Messungen an Na_xCoO₂ zeigten bei der Deinterkalation des Materials eine unerwartete Entwicklung dessen elektronischer Struktur. Der Valenzbandbereich von Na_xCoO₂ änderte sich beim Laden der Modellzelle relativ wenig, trotzdem war eine deutliche Änderung der Fermi-niveauposition bezogen auf das Vakuumniveau zu beobachten. Die experimentellen XPS Daten zeigten eine gleichmäßige Verschiebung aller Valenzband und Kernniveaustände bei Referenzierung auf das Vakuumniveau. Ein solches Verhalten war bisher unbekannt. Die Änderung der Position des Fermi-niveaus korreliert stark mit der Änderung der Zellspannung. Anhand der hier ermittelten Position des Fermi-niveaus für Na_xCoO₂ während der Verwendung als Kathodenmaterial deutet sich an, dass natriumbasierte Zellen prinzipiell höhere Spannungen als lithiumbasierte Zellen liefern können. Die momentan geringeren Zellspannungen sind kein Resultat der Alkalispezies, sondern der elektronischen Struktur des Kathodenmaterials. Im Gegensatz zum Valenzbandbereich zeigt der Leitungsbandbereich bei der Deinterkalation klare Änderungen, insbesondere die sauerstoffabgeleiteten Zustände ändern sich schon für geringe Deinterkalationen deutlich.

Sowohl XAS als auch XPS Daten zeigen eine starke Hybridisierung der Sauerstoff- und Kobaltorbitale an, welche mit der Deinterkalation zunimmt.

Anhand der XPS Daten von deinterkalierten Na_xCoO_2 Dünnschichtkathoden lässt sich weiterhin eine Oxidation des Gittersauerstoffs beobachten. Im Sauerstoff Kernniveau entstehen neben der Hauptkomponente zwei hochenergetische Emissionen. Diese, mit der Deinterkalation entstehenden, Spezies können einer Hybridisierung zwischen Sauerstoff und Kobalt bzw. einer peroxidartigen Komponente zugeordnet werden. Das Auftreten von oxidiertem Gittersauerstoff im reversiblen Interkalations-/Spannungsbereich des Kathodenmaterials zeigt einen Ladungskompensationsmechanismus im Na_xCoO_2 an, welcher bisher in diesem Material nicht beobachtet wurde. Das Verhalten des Gittersauerstoffs bei der elektrochemischen Deinterkalation stellt einen fundamentalen Unterschied der verwandten Kathodenmaterialien NaCoO_2 und LiCoO_2 dar. Diese Differenz ist ein Beispiel für zu erwartende Effekte bei der Substitution des kritischen Elements Lithium.

Anionenredoxprozesse werden momentan für überstöchiometrische Schichtgitteroxidkathodenmaterialien intensiv diskutiert. Es existieren grundlegende Konzepte zur Natur der Sauerstoffoxidation in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur des Materials. Die hier beobachtete Sauerstoffoxidation im reversiblen Potentialbereich von Na_xCoO_2 , sowie die Bildung peroxidartiger Sauerstoffkomponenten scheinen sehr ähnlich zu den Prozessen in überstöchiometrischen Schichtgitteroxiden abzulaufen. Unter Umständen ist es in der Zukunft möglich, mittels gemischten Alkalisystemen den Sauerstoffoxidationsprozess zu steuern.

8.5 Ausblick

Da die hier entwickelte experimentelle Technik nicht auf das Kathodenmaterial Na_xCoO_2 beschränkt ist, wird es in der Zukunft weitere operando Untersuchungen zur XPS Signatur von Kathodenmaterialien geben können. Grundsätzlich sind für die Untersuchung eines Kathodenmaterials lediglich die Möglichkeit der Dünnschichtdeposition und ein geeigneter Feststoffelektrolyt notwendig. Ein interessantes Feld für operando XPS Studien sind beispielsweise alkalireiche Schichtgitteroxide: Viele Aspekte des Verhaltens dieser überstöchiometrischen Kathodenmaterialien bei der Deinterkalation sind momentan noch unverstanden, weshalb grundlegende Analysen nötig sind. Insbesondere für die Charakterisierung der Anionenredoxprozesse sollte dieses Verfahren Anwendung finden.

Für einen Vergleich der eng verwandten Kathodenmaterialien Na_xCoO_2 und Li_xCoO_2 ist ihre vergleichende Untersuchung mittels operando XPS erstrebenswert. Aufgrund der anderen mobilen Alkalispezies ist es erforderlich, ein entsprechendes Feststoffelektrolytsubstrat zu nutzen. Im Gegensatz zu Natriumionenleitern sind Lithiumionenleiter üblicherweise nicht stabil gegenüber der metallischen Alkalianode. In dieser Arbeit wurden deshalb erste Versuche zur Verwendung einer LiPON Schutzschicht für den Bau von Modellzellen durchgeführt. An der Grenzfläche von kommerziellen lithiumionenleitenden Keramiken zu LiPON konnten Reaktionen beobachtet werden, welche auf die Natur des Sputterprozess zurückzuführen sind. Es kommt zu einer lokalen Reduktion der im Substrat vorhandenen

Titankationen und einer Einlagerung von Stickstoff aus dem Plasma. Diese Grenzflächeneffekte resultieren in einer ionischen Leitfähigkeit des Schichtverbunds, welche geringer ist als durch bloße Kombination der beiden Materialien zu erwarten wäre, der Grenzflächenwiderstand ist demzufolge nicht vernachlässigbar. Im Gegensatz zur ebenfalls betrachteten Grenzfläche des keramischen Lithiumionenleiter zu metallischem Lithium handelt es sich jedoch um lokal begrenzte Reaktionen, welche sich nicht ausbreiten und somit das Volumenmaterial des Feststoffelektrolyten nicht beeinflussen. Durch eine dünne LiPON Schutzschicht war es möglich, eine Modellzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{LiPON}/\text{Li}$ unter Schutzgas zu assemblieren. Es zeigte sich ein für die Elektrodenpaarung LiCoO_2/Li typisches Lade-/Entladeverhalten, womit diese Modellzelle ein guter Ausgangspunkt für die operando Experimente zu Li_xCoO_2 ist.

Quellen

1. Miedema, J.H. und Moll, H.C., *Lithium availability in the EU27 for battery-driven vehicles: The impact of recycling and substitution on the confrontation between supply and demand until 2050*. Resources Policy, 2013. 38(2): S. 204-211.
2. Vikström, H., Davidsson, S. und Höök, M., *Lithium availability and future production outlooks*. Applied Energy, 2013. 110: S. 252-266.
3. Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y. und Gross, R., *The future of lithium availability for electric vehicle batteries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 35: S. 183-193.
4. Narins, T.P., *The battery business: Lithium availability and the growth of the global electric car industry*. The Extractive Industries and Society, 2017. 4(2): S. 321-328.
5. Barbalace, K., *Periodic Table of Elements*. Environmental Chemistry.com. , 2018. 1995 - 2018.
6. Nayak, P.K., Yang, L., Brehm, W. und Adelhelm, P., *From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises*. Angew Chem Int Ed Engl, 2018. 57(1): S. 102-120.
7. Berthelot, R., Carlier, D. und Delmas, C., *Electrochemical investigation of the P2-NaxCoO2 phase diagram*. Nature Materials, 2010. 10(1): S. 74-80.
8. Thißen, A., Ensling, D., Liberatore, M., Wu, Q.H., Fernandez Madrigal, F.J., Bhuvaneshwari, M.S., Hunger, R. und Jaegermann, W., *Experimental routes to in situ characterization of the electronic structure and chemical composition of cathode materials for lithium ion batteries during lithium intercalation and deintercalation using photoelectron spectroscopy and related techniques*. Ionics, 2009. 15(4): S. 393-403.
9. DIN 40729.
10. U.S. Advanced Battery Consortium (USABC) LLC, *Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual*. 1996. rev. 2.
11. Liu, C., Neale, Z.G. und Cao, G., *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. Materials Today, 2016. 19(2): S. 109-123.
12. Nazri, G.-A. und Pistoia, G., *Lithium Batteries: science and Technology*. Kluwer, 2004.
13. Bruce, P.G., *Solid-state chemistry of lithium power sources*. Chem. Commun., 1997: S. 1817-1824.
14. Gerischer, H., Decker, F. und Scrosat, B., *The Electronic and the Ionic Contribution to the Free Energy of Alkali Metals in Intercalation Compounds*. J. Electrochem. Soc., 1994. 141(9): S. 2297-2300.
15. Reynier, Y., Graetz, J., Swan-Wood, T., Rez, P., Yazami, R. und Fultz, B., *Entropy of Li intercalation in LixCoO2*. Physical Review B, 2004. 70(17).
16. Williford, R.E., Viswanathan, V.V. und Zhang, J.-G., *Effects of entropy changes in anodes and cathodes on the thermal behavior of lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2009. 189(1): S. 101-107.
17. McKinnon, W.R. und Selwyn, L.S., *Ionic and electronic contributions to the Li chemical potential in LixRuzMo6-zSe8*. Physical Review B, 1987. 35(13): S. 7275-7278.
18. Tonti, D., Pettenkofer, C. und Jaegermann, W., *Origin of the Electrochemical Potential in Intercalation Electrodes: Experimental Estimation of the Electronic and*

- Ionic Contributions for Na Intercalated into TiS₂*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. 108(41): S. 16093-16099.
19. Lei, Y., Li, X., Liu, L. und Ceder, G., *Synthesis and Stoichiometry of Different Layered Sodium Cobalt Oxides*. Chemistry of Materials, 2014. 26(18): S. 5288-5296.
 20. Delmas, C., Maazaz, A., Fouassier, C., Reau, J.M. und Hagenmuller, P., *Effect of environment of alkali ion on its mobility in structures with AX(LXM1-X)O₂ sheets*. Materials Research Bulletin, 1979. 14(3): S. 329-335.
 21. Delmas, C., Braconnier, J.J., Fouassier, C. und Hagenmuller, P., *Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes* Solid State Ionics, 1981. 3/4: S. 165-169.
 22. Yang, H.X., Xia, Y., Shi, Y.G., Tian, H.F., Xiao, R.J., Liu, X., Liu, Y.L. und Li, J.Q., *Raman spectroscopy study of α -, β -, γ -Na_xCoO₂ and γ -(Ca,Sr)_xCoO₂*. Physical Review B, 2006. 74(9).
 23. Xiang, X., Zhang, K. und Chen, J., *Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries*. Adv Mater, 2015. 27(36): S. 5343-64.
 24. Balsys, R.J. und Davis, R.L., *Refinement of the structure of Na_{0.74}CoO₂, using neutron powder diffraction* Solid State Ionics 1996. 93: S. 279-282.
 25. Jorgensen, J.D., Avdeev, M., Hinks, D.G., Burley, J.C. und Short, S., *Crystal structure of the sodium cobaltate deuterate superconductor Na_xCoO₂ 4xD₂O ($x \approx 13$)*. Physical Review B, 2003. 68(21).
 26. Zhang, P., Capaz, R.B., Cohen, M.L. und Louie, S.G., *Theory of sodium ordering in Na_xCoO₂*. Physical Review B, 2005. 71(15).
 27. Zandbergen, H.W., Foo, M., Xu, Q., Kumar, V. und Cava, R.J., *Sodium ion ordering in Na_xCoO₂: Electron diffraction study*. Physical Review B, 2004. 70(2).
 28. Zhang, P., Luo, W., Crespi, V.H., Cohen, M.L. und Louie, S.G., *Doping effects on the electronic and structural properties of CoO₂: An LSDA+U study*. Physical Review B, 2004. 70(8).
 29. Guignard, M., Didier, C., Darriet, J., Bordet, P., Elkaim, E. und Delmas, C., *P2-Na(x)VO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials*. Nat Mater, 2013. 12(1): S. 74-80.
 30. Vitoux, L., Guignard, M., Suchomel, M.R., Pramudita, J.C., Sharma, N. und Delmas, C., *The Na_xMoO₂ Phase Diagram ($1/2 \leq x < 1$): An Electrochemical Devil's Staircase*. Chemistry of Materials, 2017. 29(17): S. 7243-7254.
 31. Kroll, T., *On the electronic structure of layered sodium cobalt oxides*. Dissertation TU-Dresden, 2006.
 32. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons; Hoboken (USA), 2004. 4th Edition.
 33. Hagelin-Weaver, H.A.E., Hoflund, G.B., Minahan, D.M. und Salaita, G.N., *Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and Co₃O₄ before and after Ar⁺ bombardment*. Applied Surface Science, 2004. 235(4): S. 420-448.
 34. Galakhov, V.R., Karelina, V.V., Kellerman, D.G., Gorshkov, V.S., Ovechkina, N.A. und Neumann, M., *Electronic structure, X-ray spectra, and magnetic properties of the LiCoO₂-delta and Na_xCoO₂ nonstoichiometric oxides*. Physics of the Solid State, 2002. 44(2): S. 266-273.
 35. Montoro, L.A., Abbate, M., Almeida, E.C. und Rosolen, J.M., *Electronic structure of the transition metal ions in LiCoO₂, LiNiO₂ and LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂*. Chemical Physics Letters, 1999. 309(1-2): S. 14-18.
 36. Simonelli, L., Paris, E., Iwai, C., Miyoshi, K., Takeuchi, J., Mizokawa, T. und Saini, N.L., *High resolution x-ray absorption and emission spectroscopy of Li_xCoO₂ single crystals as a function delithiation*. J Phys Condens Matter, 2017. 29(10): S. 105702.

37. Singh, D.J., *Electronic structure of NaCo₂O₄*. Physical Review B, 2000. 61(20): S. 13397 - 13402.
38. Su, J.-c., Zhou, G., Pei, Y., Yang, Z.-h. und Wang, X.-y., *First-principles investigation on structural and electrochemical properties of NaCoO₂ for rechargeable Na-ion batteries*. Journal of Central South University, 2015. 22(6): S. 2036-2042.
39. Molenda, J., Baster, D., Milewska, A., Świerczek, K., Bora, D.K., Braun, A. und Tobola, J., *Electronic origin of difference in discharge curve between Li_xCoO₂ and Na_xCoO₂ cathodes*. Solid State Ionics, 2015. 271: S. 15-27.
40. Ensling, D., *Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten*. Dissertation TU-Darmstadt, 2006.
41. Kroll, T., Aligia, A.A. und Sawatzky, G.A., *Polarization dependence of x-ray absorption spectra of Na_xCoO₂: Electronic structure from cluster calculations*. Physical Review B, 2006. 74(11).
42. Czyżyk, M.T., Potze, R. und Sawatzky, G.A., *Band-theory description of high-energy spectroscopy and the electronic structure of LiCoO₂*. Physical Review B, 1992. 46(7): S. 3729-3735.
43. Koch, D. und Manzhos, S., *On the Charge State of Titanium in Titanium Dioxide*. J Phys Chem Lett, 2017. 8(7): S. 1593-1598.
44. Mott, N.F., *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*. Proceedings of the Physical Society of London Section A, 1949. 62(355): S. 416-422.
45. Hubbard, J., *Electron correlations in narrow energy bands*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1963. 276(1364): S. 238-257.
46. Hubbard, J., *Electron correlations in narrow energy bands II. The degenerate band case*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1964. 277(1368): S. 237-259.
47. Hubbard, J., *Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1964. 281(1384): S. 401-419.
48. Davis, L.C., *Photoemission from transition metals and their compounds*. Journal of Applied Physics, 1986. 59(6): S. R25-R64.
49. Zaanen, J., Sawatzky, G.A. und Allen, J.W., *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys Rev Lett, 1985. 55(4): S. 418-421.
50. Bocquet, A.E., Mizokawa, T., Saitoh, T., Namatame, H. und Fujimori, A., *Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p-core-level photoemission spectra*. Physical Review B, 1992. 46(7): S. 3771-3784.
51. Hüfner, S., *Analysis of the core level satellites in XPS spectra of Ni dihalides*. Solid State Communications, 1984. 49(12): S. 1177-1179.
52. Huang, Q., Foo, M.L., Pascal, R.A., Lynn, J.W., Toby, B.H., He, T., Zandbergen, H.W. und Cava, R.J., *Coupling between electronic and structural degrees of freedom in the triangular lattice conductor Na_xCoO₂*. Physical Review B, 2004. 70(18).
53. Mizokawa, T., Tjeng, L.H., Lin, H.J., Chen, C.T., Kitawaki, R., Terasaki, I., Lambert, S. und Michel, C., *X-ray absorption study of layered Co oxides with a Co-O triangular lattice*. Physical Review B, 2005. 71(19).
54. Pillay, D., Johannes, M.D., Mazin, I.I. und Andersen, O.K., *Origin of a1g and eg' orderings in Na_xCoO₂*. Physical Review B, 2008. 78(1).

-
55. Ikedo, K., Wakisaka, Y., Mizokawa, T., Iwai, C., Miyoshi, K. und Takeuchi, J., *Electronic structure of Li_xCoO_2 studied by photoemission spectroscopy and unrestricted Hartree-Fock calculations*. Physical Review B, 2010. 82(7).
 56. Okamoto, Y., Matsumoto, R., Yagihara, T., Iwai, C., Miyoshi, K., Takeuchi, J., Horiba, K., Kobayashi, M., Ono, K., Kumigashira, H., Saini, N.L. und Mizokawa, T., *Electronic structure and polar catastrophe at the surface of Li_xCoO_2 studied by angle-resolved photoemission spectroscopy*. Physical Review B, 2017. 96(12).
 57. Mizokawa, T., Wakisaka, Y., Sudayama, T., Iwai, C., Miyoshi, K., Takeuchi, J., Wadati, H., Hawthorn, D.G., Regier, T.Z. und Sawatzky, G.A., *Role of oxygen holes in $\text{Li}(x)\text{CoO}(2)$ revealed by soft X-ray spectroscopy*. Phys Rev Lett, 2013. 111(5): S. 056404.
 58. Koshibae, W. und Maekawa, S., *Electronic state of a CoO_2 layer with hexagonal structure: a Kagome lattice structure in a triangular lattice*. Phys Rev Lett, 2003. 91(25): S. 257003.
 59. Wu, W.B., Huang, D.J., Okamoto, J., Tanaka, A., Lin, H.J., Chou, F.C., Fujimori, A. und Chen, C.T., *Orbital symmetry and electron correlation in Na_xCoO_2* . Phys Rev Lett, 2005. 94(14): S. 146402.
 60. Dupin, J.C., Gonbeau, D., Benqlilou-Moudden, H., Vinatier, P. und Levasseur, A., *XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation*. Thin Solid Films, 2001. 384(1): S. 23-32.
 61. Dupin, J.C., Gonbeau, D., Martin-Litas, I., Vinatier, P. und Levasseur, A., *Lithium intercalation/deintercalation in transition metal oxides investigated by X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. 120(1-3): S. 55-65.
 62. Ensling, D., Cherkashinin, G., Schmid, S., Bhuvaneswari, S., Thissen, A. und Jaegermann, W., *Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of LiCoO_2 Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation*. Chemistry of Materials, 2014. 26(13): S. 3948-3956.
 63. Daheron, L., Dedryvere, R., Martinez, H., Menetrier, M., Denage, C., Delmas, C. und Gonbeau, D., *Electron transfer mechanisms upon lithium deintercalation from LiCoO_2 to CoO_2 investigated by XPS*. Chemistry of Materials, 2008. 20(2): S. 583-590.
 64. Valkeapää, M., Katsumata, Y., Asako, I., Motohashi, T., Chan, T.S., Liu, R.S., Chen, J.M., Yamauchi, H. und Karppinen, M., *Charge compensation and oxidation in $\text{Na}_x\text{CoO}_2-\delta$ and $\text{Li}_x\text{CoO}_2-\delta$ studied by XANES*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. 180(5): S. 1608-1615.
 65. Molenda, J., Baster, D., Gutowska, M.U., Szewczyk, A., Puzniak, R. und Tobola, J., *Electronic origin of the step like character of the discharge curve of Na_xCoO_2 -y cathode*. Functional Materials Letters, 2014. 7.
 66. Molenda, J., Baster, D., Molenda, M., Swierczek, K. und Tobola, J., *Anomaly in the electronic structure of the $\text{Na}(x)\text{CoO}(2-y)$ cathode as a source of its step-like discharge curve*. Phys Chem Chem Phys, 2014. 16(28): S. 14845-57.
 67. Molenda, J., Baster, D., Stokłosa, A., Gutowska, M.U., Szewczyk, A., Puźniak, R., Dybko, K., Szot, M. und Tobola, J., *Correlation between electronic and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2-y$* . Solid State Ionics, 2014. 268: S. 179-184.
 68. Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. und Bomben, K.D., *Handbook of XPS*. Physical Electronics, Inc. 6509 Flying Cloud Drive, 1995.
 69. Chainani, A., Yokoya, T., Takata, Y., Tamasaku, K., Taguchi, M., Shimojima, T., Kamakura, N., Horiba, K., Tsuda, S., Shin, S., Miwa, D., Nishino, Y., Ishikawa, T., Yabashi, M., Kobayashi, K., Namatame, H., Taniguchi, M., Takada, K., Sasaki, T.,

- Sakurai, H. und Takayama-Muromachi, E., *Hard-X-ray photoelectron spectroscopy of NaCoO_yHO*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2005. 547(1): S. 163-168.
70. Ding, J.J., Zhou, Y.N., Sun, Q., Yu, X.Q., Yang, X.Q. und Fu, Z.W., *Electrochemical properties of P2-phase Na_{0.74}CoO₂ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2013. 87: S. 388-393.
 71. Mesilov, V.V., Galakhov, V.R., Gizhevskii, B.A., Semenova, A.S., Kellerman, D.G., Raekers, M. und Neumann, M., *Charge states of cobalt ions in nanostructured lithium cobaltite: X-ray absorption and photoelectron spectra*. Physics of the Solid State, 2013. 55(5): S. 943-948.
 72. Lee, H.S., Kim, G.H., Hwang, D.H. und Woo, S.I., *High thermoelectric power in a Na_xCoO₂ thin film prepared by sputtering with rapid thermal annealing*. Current Applied Physics, 2015. 15(3): S. 412-416.
 73. van Elp, J., Wieland, J.L., Eskes, H., Kuiper, P., Sawatzky, G.A., de Groot, F.M.F. und Turner, T.S., *Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO₂*. Physical Review B, 1991. 44(12): S. 6090-6103.
 74. Hausbrand, R., Cherkashinin, G., Ehrenberg, H., Gröting, M., Albe, K., Hess, C. und Jaegermann, W., *Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches*. Materials Science and Engineering: B, 2015. 192: S. 3-25.
 75. Daheron, L., Martinez, H., Dedryvere, R., Baraille, I., Menetrier, M., Denage, C., Delmas, C. und Gonbeau, D., *Surface Properties of LiCoO₂ Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations*. J. Phys. Chem. C 2009. 113: S. 5843–5852.
 76. Späth, T., Fingerle, M., Schulz, N., Jaegermann, W. und Hausbrand, R., *Adsorption of Dimethyl Sulfoxide on LiCoO₂ Thin Films: Interface Formation Studied by Photoemission Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. 120(36): S. 20142-20148.
 77. Bucher, N., *On Improvements of Sodium Manganese Oxide Materials as Sodium-Ion Battery Cathode*. Dissertation TU-München, 2016.
 78. Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. und Chu, C.W., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Phys Rev Lett, 1987. 58(9): S. 908-910.
 79. Bednorz, J.G. und Müller, K.A., *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System* Z. Phys. B - Condensed Matter, 1986. 64: S. 189-193.
 80. Takada, K., Sakurai, H., Eiji, T.-M., Izumi, F., Dilanian, R.A. und Sasaki, T., *Superconductivity in two-dimensional CoO₂ layers*. Nature, 2003. 422(6927): S. 53-55.
 81. Schaak, R.E., Klimczuk, T., Foo, M.L. und Cava, R.J., *Superconductivity phase diagram of Na_xCoO₂·1.3H₂O*. Nature, 2003. 424(6948): S. 527-530.
 82. Molenda, J., Delmas, C., Dordor, P. und Stoklosa, A., *Transport properties of Na_xCoO₂-y*. Solid State Ionics, 1984. 12(MAR): S. 473-477.
 83. Terasaki, I., Sasago, Y. und Uchinokura, K., *Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals*. Physical Review B, 1997. 56(20).
 84. Wang, Y., N.S., R., R.J., C. und N.P., O., *Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in Na_xCo₂O₄*. Nature, 2003. 423(6938): S. 425-428.
 85. Lee, M., Viciu, L., Li, L., Wang, Y., Foo, M.L., Watauchi, S., Pascal, R.A., Jr., Cava, R.J. und Ong, N.P., *Large enhancement of the thermopower in Na(x)CoO₂ at high Na doping*. Nat Mater, 2006. 5(7): S. 537-540.

86. Zhu, Y., He, X. und Mo, Y., *Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations*. ACS Appl Mater Interfaces, 2015. 7(42): S. 23685-93.
87. Wenzel, S., Leichtweiss, T., Weber, D.A., Sann, J., Zeier, W.G. und Janek, J., *Interfacial Reactivity Benchmarking of the Sodium Ion Conductors Na₃PS₄ and Sodium beta-Alumina for Protected Sodium Metal Anodes and Sodium All-Solid-State Batteries*. ACS Appl Mater Interfaces, 2016.
88. Factsage. *Na₂O-Al₂O₃ Phase Diagram*. Zugriffsdatum: 2017-11-03 http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Na-O_Al2O3-Na2O.jpg&dir=FToxid
89. Lu, X., Xia, G., Lemmon, J.P. und Yang, Z., *Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives*. Journal of Power Sources, 2010. 195(9): S. 2431-2442.
90. Hueso, K.B., Armand, M. und Rojo, T., *High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends*. Energy & Environmental Science, 2013. 6(3).
91. ionotec. *properties of ionotec bate''-aluminas*. [Zugriffsdatum: 2017-11-06]; Available from: <http://www.ionotec.com/pdfs/NaKbetaceramics.pdf>.
92. ENGSTROM, H., BATES, J.B., W.E., B. und J.C., W., *Ionic conductivity of sodium β'' Alumina*. Solid State Ionics, 1981. 2(4): S. 265-276.
93. Briant, J.L. und Farrington, G.C., *Ionic conductivity in Na⁺, K⁺, and Ag⁺ β'' -alumina*. Journal of Solid State Chemistry, 1980. 33(3): S. 385-390.
94. Pal, B.N., Dhar, B.M., See, K.C. und Katz, H.E., *Solution-deposited sodium beta-alumina gate dielectrics for low-voltage and transparent field-effect transistors*. Nat Mater, 2009. 8(11): S. 898-903.
95. Lange, F.F., Davis, B.I. und Raleigh, D.O., *Transformation Strengthening of β'' -Al₂O₃ with Tetragonal ZrO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. 66(3): S. C-50-C-52.
96. Kiehne, H.A., *Batterien: Grundlagen und Theorie, aktueller technischer Stand und Entwicklungstendenzen*. 2003.
97. Hagman, L.O. und Kierkega.P, *The Crystal Structure of NaMe₂IV(PO₄)₃; Me_{IV}= Ge, Ti, Zr*. Acta Chemica Scandinavica, 1968. 22(6): S. 1822-&.
98. Knauth, P., *Inorganic solid Li ion conductors: An overview*. Solid State Ionics, 2009. 180(14-16): S. 911-916.
99. Goodenough, J.B., Hong, H.Y.P. und Kafalas, J.A., *Fast Na⁺ Ion transport in skeleton structures*. Materials Research Bulletin, 1976. 11(2): S. 203-220.
100. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N. und Adachi, G.Y., *Ionic Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate (Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃, M = Al, Sc, Y, and La) Systems*. Journal of the Electrochemical Society, 1989. 136(2): S. 590-591.
101. OHARA Inc., *LICGC flyer*. 2012.
102. Saito, Y., Ado, K., Asai, T., Kageyama, H. und Nakamura, O., *Ionic conductivity of NASICON-type conductors Na_{1.5}M_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (M:Al³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Fe³⁺, In³⁺, Yb³⁺, Y³⁺)*. Solid State Ionics, 1992. 58(3): S. 327-331.
103. Ma, Q., Guin, M., Naqash, S., Tsai, C.-L., Tietz, F. und Guillon, O., *Scandium-Substituted Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) Prepared by a Solution-Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors*. Chemistry of Materials, 2016. 28(13): S. 4821-4828.
104. Zhou, W., Li, Y., Xin, S. und Goodenough, J.B., *Rechargeable Sodium All-Solid-State Battery*. ACS Cent Sci, 2017. 3(1): S. 52-57.
105. Hartmann, P., Leichtweiss, T., Busche, M.R., Schneider, M., Reich, M., Sann, J., Adelhelm, P. und Janek, J., *Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with*

- Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117(41): S. 21064-21074.
106. Xie, J., Imanishi, N., Zhang, T., Hirano, A., Takeda, Y. und Yamamoto, O., *Li-ion transport in all-solid-state lithium batteries with LiCoO₂ using NASICON-type glass ceramic electrolytes*. Journal of Power Sources, 2009. 189(1): S. 365-370.
 107. West, W.C., Whitacre, J.F. und Lim, J.R., *Chemical stability enhancement of lithium conducting solid electrolyte plates using sputtered LiPON thin films*. Journal of Power Sources, 2004. 126(1-2): S. 134-138.
 108. Das, T., *Oxynitride glasses - An overview*. BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE, 2000. 23(6): S. 499-507.
 109. Reidmeyer, M.R. und Day, D.E., *Phosphorus oxynitride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. 181(3): S. 201-214.
 110. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuh, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F. und Robertson, J.D., *Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin film*. Solid State Ionics, 1992. 53: S. 647-654.
 111. Schwöbel, A., *Präparation und Charakterisierung von LiPON Feststoffelektrolyt-Dünnschichten und deren Grenzflächen*. Dissertation TU-Darmstadt, 2015.
 112. Muñoz, F., *Comments on the structure of LiPON thin-film solid electrolytes*. Journal of Power Sources, 2012. 198: S. 432-433.
 113. Jacke, S., Song, J., Dimesso, L., Brötz, J., Becker, D. und Jaegermann, W., *Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries*. Journal of Power Sources, 2011. 196(16): S. 6911-6914.
 114. Hu, Z.Q., Li, D.Z. und Xie, K., *Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films*. Bulletin of Materials Science, 2008. 31(4): S. 681-686.
 115. Hamon, Y., Douard, A., Sabary, F., Marcel, C., Vinatier, P., Pecquenard, B. und Levasseur, A., *Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films*. Solid State Ionics, 2006. 177(3-4): S. 257-261.
 116. Neudecker, B.J., Dudney, N.J. und Bates, J.B., *"Lithium-free" thin-film battery with in situ plated Li anode*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. 147(2): S. 517-523.
 117. Schwöbel, A., Hausbrand, R. und Jaegermann, W., *Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission*. Solid State Ionics, 2015. 273: S. 51-54.
 118. Maier, J., *Chemical Potential of Charge Carriers in Solids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2005. 219: S. 35-46.
 119. Richards, W.D., Miara, L.J., Wang, Y., Kim, J.C. und Ceder, G., *Interface Stability in Solid-State Batteries*. Chemistry of Materials, 2015. 28(1): S. 266-273.
 120. Siculo, S., Fingerle, M., Hausbrand, R. und Albe, K., *Interfacial instability of amorphous LiPON against lithium: A combined Density Functional Theory and spectroscopic study*. Journal of Power Sources, 2017. 354: S. 124-133.
 121. Wenzel, S., Leichtweiss, T., Krüger, D., Sann, J. und Janek, J., *Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy*. Solid State Ionics, 2015. 278: S. 98-105.
 122. Hu, Y.-S., *Batteries: Getting solid*. nature energy, 2016. <http://www.nature.com/articles/nenergy201642>.
 123. Robinson, A.L. und Janek, J., *Solid-state batteries enter EV fray*. MRS Bulletin, 2014. 39(12): S. 1046-1047.

124. Schichtel, P., Geiß, M., Leichtweiß, T., Sann, J., Weber, D.A. und Janek, J., *On the impedance and phase transition of thin film all-solid-state batteries based on the Li 4 Ti 5 O 12 system*. Journal of Power Sources, 2017. 360: S. 593-604.
125. Iriyama, Y., Kako, T., Yada, C., Abe, T. und Ogumi, Z., *Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment*. Journal of Power Sources, 2005. 146(1-2): S. 745-748.
126. Jeong, E., Hong, C., Tak, Y., Nam, S.C. und Cho, S., *Investigation of interfacial resistance between LiCoO₂ cathode and LiPON electrolyte in the thin film battery*. Journal of Power Sources, 2006. 159(1): S. 223-226.
127. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. 2002, San Diego: Academic Press.
128. Depla, D. und Mahieu, S., *Reactive Sputter Deposition*. 2008, Berlin: Springer.
129. Harsha, K.S.S., *Principles of physical vapour deposition*. 2006.
130. Eason, R., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 2007, Hoboken, New Jersey: WILEY.
131. Miotello, A. und Ossi, P.M., *Laser-Surface Interactions for New Materials Production*. 2010, Heidelberg: Springer.
132. Stafe, M., Marcu, A. und Puscas, N.N., *Pulsed Laser Ablation of Solids*. Springer Series in Surface Sciences, ed. B. Gerhard Ertl, Germany, J. Hans Lüth, Germany, and I. Douglas L. Mills, USA. Vol. 53. 2014, Heidelberg: Springer.
133. SAES getters, *Alkali Metall Dispensers Brochure*.
134. Becquerel, M.E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1839. 9: S. 561-567.
135. Einstein, A., *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik, 1905. 322(6): S. 132-148.
136. Verma, H.R., *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. 2007: Springer.
137. Bagus, P.S., Ilton, E.S. und Nelin, C.J., *The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties*. Surface Science Reports, 2013. 68(2): S. 273-304.
138. Klevak, E., Kas, J.J. und Rehr, J.J., *Charge transfer satellites in x-ray spectra of transition metal oxides*. Physical Review B, 2014. 89(8).
139. Veal, B.W. und Paulikas, A.P., *Final-state screening and chemical shifts in photoelectron spectroscopy*. Physical Review B, 1985. 31(8): S. 5399-5416.
140. Barr, T.L. und Seal, S., *Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1995. 13(3): S. 1239-1246.
141. Yeh, J.J. und Lindau, I., *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* . ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES 1985: S. 1-155.
142. Koningsberger, D.C. und Proins, R., *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1988, New York: John Wiley & Sons.
143. Chen, J.G., *NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds* Surface Science Reports, 1997. 30: S. 1-152.
144. Rehr, J.J. und Albers, R.C., *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*. Reviews of Modern Physics, 2000. 72(3).
145. Penner-Hahn, J.E., *X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry*. Coordination Chemistry Reviews, 1999. 190-192: S. 1101-1123.
146. Stöhr, J., *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Science, ed. Springer. 1992, New York.
147. de Groot, F.M.F., Grioni, M., Fuggle, J.C., Ghijsen, J., Sawatzky, G.A. und Petersen, H., *Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides*. Physical Review B, 1989. 40(8): S. 5715-5723.

148. Lepple, M., *Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektroden Materialien für Lithium-Ionen-Batterien* Dissertation Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
149. Nguyen, T.T.D., *Synthese und Charakterisierung von Lithium-Übergangsmetall-Phosphat/Kohlenstoff-Komposit-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien* Dissertation TU-Darmstadt, 2016.
150. Andersson, A.S. und Thomas, J.O., *The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄*. Journal of Power Sources, 2001. 97-8: S. 498-502.
151. Macdonald, J.R. und Barsoukov, E., *Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications*. John Wiley & Son, 2005.
152. Orazem, M.E. und Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. The Electrochemical Society Series. 2008: Wiley.
153. Armstrong, R.D. und Burnham, R.A., *The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode*. J. Electroanal Chem., 1976: S. 257-266.
154. Klett, J., *Interface and catalyst investigation for solar water splitting*. Dissertation TU-Darmstadt, 2016.
155. Gassenbauer, Y., *Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden*. Dissertation TU-Darmstadt, 2007.
156. Hildebrandt, S., Komissinskiy, P., Major, M., Donner, W. und Alff, L., *Epitaxial growth and control of the sodium content in Na_xCoO₂ thin films*. Thin Solid Films, 2013. 545: S. 291-295.
157. Precht, R., *Solid State Lithium Batterien mit organischen Kathoden*. Dissertation TU-Darmstadt, 2017.
158. Okita, K., Ikeda, K.-i., Sano, H., Iriyama, Y. und Sakaebe, H., *Stabilizing lithium plating-stripping reaction between a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte and copper thin film by platinum insertion*. Journal of Power Sources, 2011. 196(4): S. 2135-2142.
159. Uhrmacher, M. und Lieb, K.P., *Sodium diffusion in metals observed by the ²³Na(p, γ) reaction*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials & Atoms, 1992. 68: S. 175-179.
160. Guhl, C., Kehne, P., Ma, Q., Tietz, F., Komissinskiy, P., Jaegermann, W. und Hausbrand, R., *Interfaces in solid-state sodium-ion batteries: NaCoO₂ thin films on solid electrolyte substrates*. Electrochimica Acta, 2018. 268: S. 226-233.
161. Guhl, C., Kehne, P., Ma, Q., Tietz, F., Alff, L., Komissinskiy, P., Jaegermann, W. und Hausbrand, R., *In-operando photoelectron spectroscopy for batteries: Set-up using pristine thin film cathode and first results on Na_xCoO₂*. Review of Scientific Instruments, 2018. 89(7).
162. Kehne, P., Guhl, C., Ma, Q., Tietz, F., Jaegermann, W., Alff, L., Hausbrand, R. und Komissinskiy, P., *Sc-based Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state thin-film Na_xCoO₂/Nasicon/Na sodium-ion battery with stable electrochemical performance* Journal of Power Sources, 2018. submitted.
163. Ferber, T.H., *Sputter Deposition and Analysis of ZrO₂ Protection Layer on LATGP NASICON-type Electrolyte*. Masterarbeit TU-Darmstadt, 2016.
164. Reckers, P., Dimamay, M., Klett, J., Trost, S., Zilberberg, K., Riedl, T., Parkinson, B.A., Brötz, J., Jaegermann, W. und Mayer, T., *Deep and Shallow TiO₂ Gap States on Cleaved Anatase Single Crystal (101) Surfaces, Nanocrystalline Anatase Films, and ALD Titania Ante and Post Annealing*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(18): S. 9890-9898.

165. Baddour-Hadjean, R. und Pereira-Ramos, J.P., *Raman Investigation of Cathode Materials for Lithium Batteries*, in *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, K. Ozawa, Editor. 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
166. Krischok, S., Schaefer, J.A., Höfft, O. und Kempter, V., *Lithium adsorption on TiO₂: studies with electron spectroscopies (MIES and UPS)*. Surface and Interface Analysis, 2005. 37(1): S. 83-89.
167. Frericks, M.B., *Lithium Zirconate Protective Layers for Li-Ion Battery Applications*. Masterarbeit TU-Darmstadt, 2017.
168. Guhl, C., Fingerle, M. und Hausbrand, R., *Process related effects upon formation of composite electrolyte interfaces: Nitridation and reduction of NASICON-type electrolytes by deposition of LiPON*. Journal of Power Sources, 2017. 362: S. 299-307.
169. Chowdari, B.V.R., Rao, G.V.S. und Lee, G.Y.H., *XPS and ionic conductivity studies on Li₂O-Al₂O₃(TiO₂ or GeO₂)-P₂O₅ glass-ceramics*. Solid State Ionics, 2000. 136: S. 1067-1075.
170. Chauvaut, V., Duval, E., Malinowska, B., Cassir, M. und Marcus, P., *XPS study of titanium species exposed to molten Li₂CO₃-Na₂CO₃ in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells*. Journal of Materials Science, 1999. 34(9): S. 2015-2022.
171. Stoch, A. und Stoch, J., *XPS studies of chemical interaction between modified phosphate coatings and iron*. Solid State Ionics, 1989. 34(1-2): S. 17-20.
172. Olivares, R.U., Oda, T., Oya, Y., Tanaka, S. und Tsuchiya, K., *Behavior of Li₂TiO₃ under varied surface condition*. Fusion Engineering and Design, 2005. 75-79: S. 765-768.
173. Wang, B., Kwak, B.S., Sales, B.C. und Bates, J.B., *Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. 183(3): S. 297-306.
174. Jacke, S., Song, J., Cherkashinin, G., Dimesso, L. und Jaegermann, W., *Investigation of the solid-state electrolyte/cathode LiPON/LiCoO₂ interface by photoelectron spectroscopy*. Ionics, 2010. 16(9): S. 769-775.
175. Buchheit, R., *Structural and Electrochemical Characterization of Annealed Lithium Cobalt Oxide/LiPON Interfaces*. Masterarbeit TU-Darmstadt, 2016.
176. Fingerle, M., Buchheit, R., Siculo, S., Albe, K. und Hausbrand, R., *Reaction and Space Charge Layer Formation at the LiCoO₂-LiPON Interface: Insights on Defect Formation and Ion Energy Level Alignment by a Combined Surface Science Simulation Approach*. Chemistry of Materials, 2017. 29(18): S. 7675-7685.
177. Seong, J.Y., Lee, J.-W., Im, W.B., Kim, S.-S. und Jung, K.N., *Nitrided LATP Solid Electrolyte for Enhanced Chemical Stability in Alkaline Media*. Journal of the Korean Electrochemical So, 2015. 18(2): S. 45-50.
178. Weidler, N., Paulus, S., Schuch, J., Klett, J., Hoch, S., Stenner, P., Maljusch, A., Brotz, J., Wittich, C., Kaiser, B. und Jaegermann, W., *CoO_x thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity*. Phys Chem Chem Phys, 2016. 18(16): S. 10708-18.
179. Tian, B.-L., Chen, C., Li, Y.-R., Zhang, W.-L. und Liu, X.-Z., *Sodium beta-alumina thin films as gate dielectrics for AlGaN/GaN metal—insulator—semiconductor high-electron-mobility transistors*. Chinese Physics B, 2012. 21(12): S. 126102.
180. Grindbaum, Y., Livshits, A. und Polak, M., *Anisotropic adsorption-induced Na⁺ surface segregation in air-exposed Na β-alumina*. Applied Surface Science, 1986. 25: S. 203-212.
181. Livshits, A. und Polak, M., *An X-Ray photoelectron-spectroscopy study of Naβ-alumina surfaces*. Solid State Ionics, 1982. 6: S. 311-318.

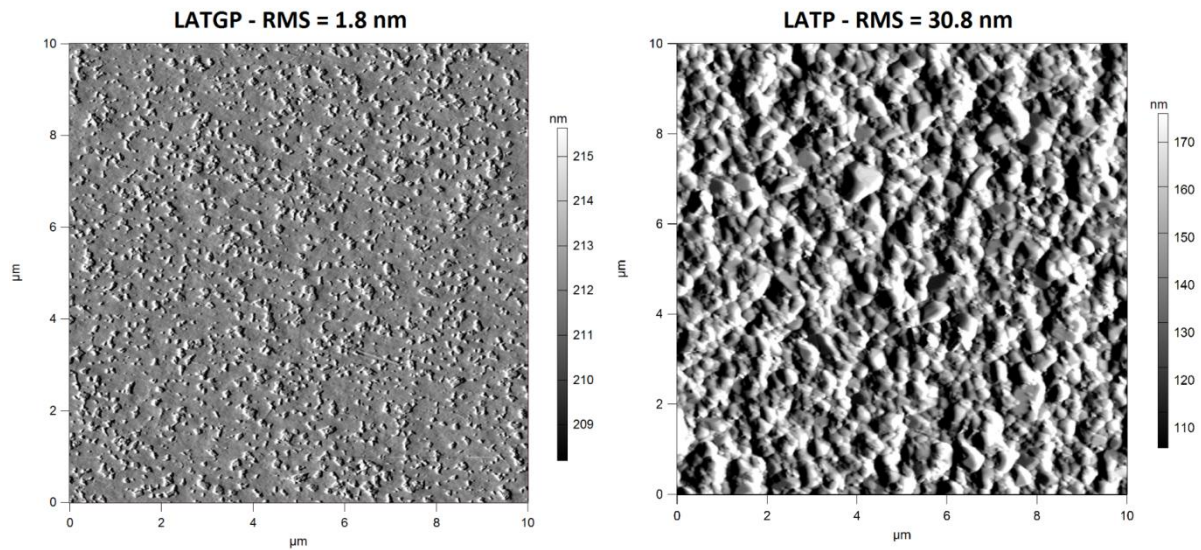
182. Jerebtsov, D.A. und Mikhailov, G.G., *Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system*. Ceramics International, 2001. 27(1): S. 25-28.
183. Cabello, A., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Abad, A., Izquierdo, M.T. und Adánez, J., *Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 147: S. 980-987.
184. Flahaut, D., Allouche, J., Sotelo, A., Rasekh, S., Torres, M.A., Madre, M.A. und Diez, J.C., *Role of Ag in textured-annealed Bi₂Ca₂Co_{1.7}O_x thermoelectric ceramic*. Acta Materialia, 2016. 102: S. 273-283.
185. Lim, C.S., Chua, C.K., Sofer, Z., Jankovský, O. und Pumera, M., *Alternating Misfit Layered Transition/Alkaline Earth Metal Chalcogenide Ca₃Co₄O₉ as a New Class of Chalcogenide Materials for Hydrogen Evolution*. Chemistry of Materials, 2014. 26(14): S. 4130-4136.
186. Park, K., Hakeem, D.A. und Cha, J.S., *Synthesis and structural properties of thermoelectric Ca_{3-x}Ag_xCo₄O_{9+delta} powders*. Dalton Trans, 2016. 45(16): S. 6990-7.
187. Cushing, B.L., Falster, A.U., Simmons, W.B. und Wiley, J.B., *A multivalent ion exchange route to lamellar calcium cobalt oxides, Ca_xCoO₂ (x ≤ 0.5)*. Chemical Communications, 1996(23): S. 2635-2636.
188. Han, S.C., Lim, H., Jeong, J., Ahn, D., Park, W.B., Sohn, K.-S. und Pyo, M., *Ca-doped Na_xCoO₂ for improved cyclability in sodium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015. 277: S. 9-16.
189. Huang, Y., Zhao, B., Lin, S. und Sun, Y., *Enhanced Thermoelectric Performance Induced by Misplaced Substitution in Layered Ca₃Co₄O₉*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(15): S. 7979-7986.
190. Gräf, I., *Ion etching - State of the art and perspectives for contrasting the microstructure of ceramic and metallic materials. Part I: Development and physics in ion etching*. Praktische Metallographie, 1998. 35(5): S. 235-254.
191. Tang, S.B., Lu, L. und Lai, M.O., *Characterization of a LiCoO₂ thin film cathode grown by pulsed laser deposition*. Philosophical Magazine, 2005. 85(24): S. 2831-2842.
192. Schulz, N., Hausbrand, R., Dimesso, L. und Jaegermann, W., *XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part I. Investigation of Initial Surface Chemistry*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. 165(5): S. A819-A832.
193. Barrie, A. und Street, F.J., *An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1975. 7(1): S. 1-31.
194. Baster, D., Maziarz, W., Świerczek, K., Stokłosa, A. und Molenda, J., *Structural and electrochemical properties of Na_{0.72}CoO₂ as cathode material for sodium-ion batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015. 19(12): S. 3605-3612.
195. Braconnier, J.J., Delmas, C., Fouassier, C. und Hagenmuller, P., *Electrochemical behavior of the phases Na_xCoO₂*. Materials Research Bulletin, 1980. 15(12): S. 1797-1804.
196. Shacklette, L.W., Jow, T.R. und Townsend, L., *Rechargeable electrodes from sodium cobalt bronzes*. Journal of the Electrochemical Society, 1988. 135(11): S. 2669-2674.
197. Miclau, M., Bokinala, K. und Miclau, N., *Low-temperature hydrothermal synthesis of the three-layered sodium cobaltite P₃-Na_xCoO₂ (x ~ 0.60)*. Materials Research Bulletin, 2014. 54: S. 1-5.

198. Lohaus, C., *Untersuchungen an RF-Magnetron gesputterten Co₃O₄-Dünnschichten hinsichtlich der Verwendbarkeit in photovoltaischen Anwendungen*. Masterarbeit TU-Darmstadt, 2014.
199. Oku, M., *X-ray Photoelectron-Spectrum of Low-Spin Co(III) in LiCoO₂*. Journal of Solid State Chemistry, 1978. 23(1-2): S. 177-185.
200. Cherkashinin, G., Ensling, D. und Jaegermann, W., *LiMO₂ (M = Ni, Co) thin film cathode materials: a correlation between the valence state of transition metals and the electrochemical properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(10): S. 3571.
201. Cardona, M. und Ley, L., *Photoemission in Solids I - General Principles*. 1978, Berlin Heidelberg New York: Springer.
202. Karppinen, M., Asako, I., Motohashi, T. und Yamauchi, H., *Oxygen nonstoichiometry and actual Co valence in Na_xCoO₂- δ* . Physical Review B, 2005. 71(9).
203. Kemp, J.P., Beal, D.J., Cox, P.A. und Foord, J.S., *Surface segregation and sodium transport in Na_xCoO₂*. Vacuum, 1990. 41(7-9): S. 1739-1742.
204. Johnston, W.D., Heikes, R.R. und Sestrich, D., *The preparation, crystallography, and magnetic properties of the Li_xCo(1-x)O system*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958. 7(1): S. 1-13.
205. Hammond, J.S., Holubka, J.W., deVries, J.E. und Dickie, R.A., *The application of x-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion*. Corrosion Science, 1981. 21(3): S. 239-253.
206. Kikkawa, J., Terada, S., Gunji, A., Nagai, T., Kurashima, K. und Kimoto, K., *Chemical States of Overcharged LiCoO₂ Particle Surfaces and Interiors Observed Using Electron Energy-Loss Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(28): S. 15823-15830.
207. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, ed. A.D. McNaught and A. Wilkinson. 2014, Oxford: Blackwell Scientific Publications.
208. Goodenough, J.B. und Kim, Y., *Challenges for Rechargeable Li Batteries†*. Chemistry of Materials, 2010. 22(3): S. 587-603.
209. Levasseur, A., Vinatier, P. und Gonbeau, D., *X-ray photoelectron spectroscopy: A powerful tool for a better characterization of thin film materials*. Bulletin of Materials Science, 1999. 22(3): S. 607-614.
210. Wang, G., Yang, H., Guan, J., Huan, D., Liu, Y., Cai, H., Peng, R. und Lu, Y., *Accelerating oxygen evolution reaction via sodium extraction of Na_{0.71}CoO₂*. Electrochimica Acta, 2018. 268: S. 316-322.
211. Rozier, P. und Tarascon, J.M., *Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. 162(14): S. A2490-A2499.
212. Qiao, Y., Guo, S., Zhu, K., Liu, P., Li, X., Jiang, K., Sun, C.-J., Chen, M. und Zhou, H., *Reversible anionic redox activity in Na₃RuO₄ cathodes: a prototype Na-rich layered oxide*. Energy & Environmental Science, 2018. 11(2): S. 299-305.
213. Schipper, F., Nayak, P., Erickson, E., Amalraj, S., Srur-Lavi, O., Penki, T., Talianker, M., Grinblat, J., Sclar, H., Breuer, O., Julien, C., Munichandraiah, N., Kovacheva, D., Dixit, M., Major, D., Markovsky, B. und Aurbach, D., *Study of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and New Challenges*. Inorganics, 2017. 5(2).
214. Hy, S., Liu, H., Zhang, M., Qian, D., Hwang, B.-J. und Meng, Y.S., *Performance and design considerations for lithium excess layered oxide positive electrode materials for lithium ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2016. 9(6): S. 1931-1954.
215. Sathiya, M., Rousse, G., Ramesha, K., Laisa, C.P., Vezin, H., Sougrati, M.T., Doublet, M.L., Foix, D., Gonbeau, D., Walker, W., Prakash, A.S., Ben Hassine, M., Dupont, L.

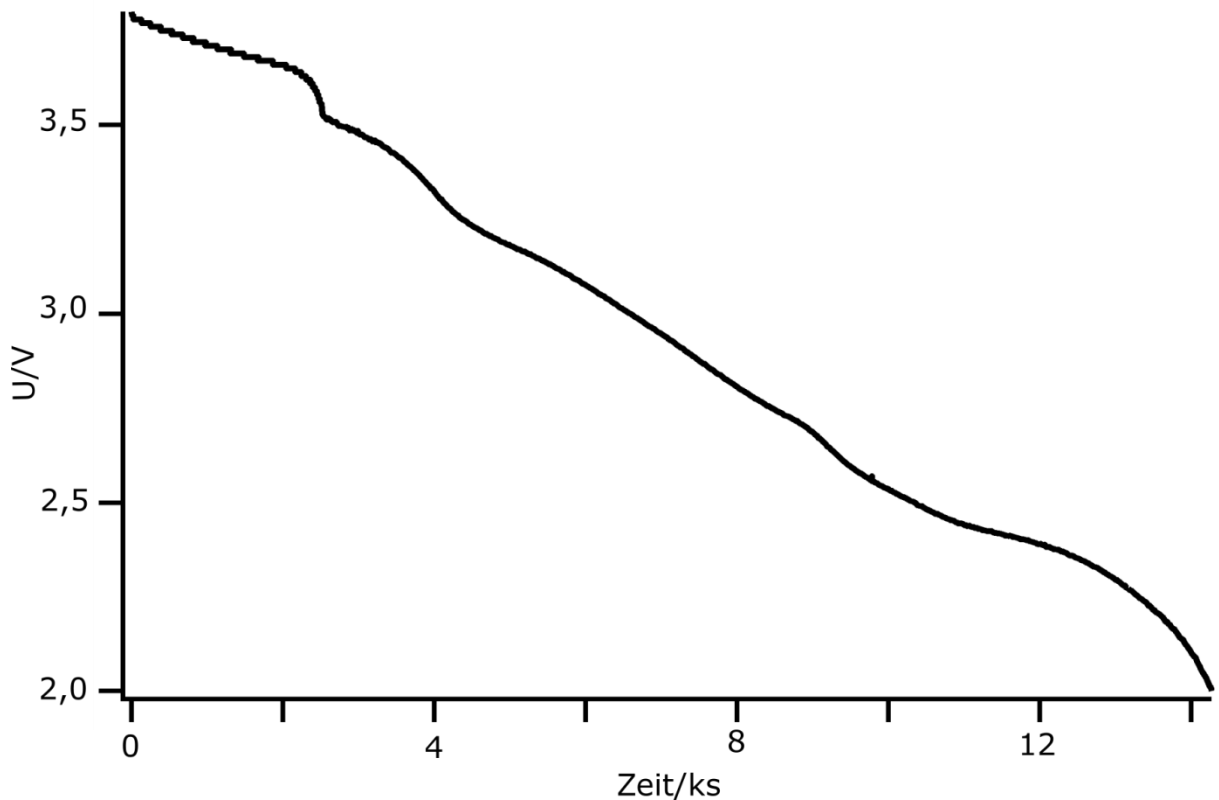
- und Tarascon, J.M., *Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes*. Nat Mater, 2013. 12(9): S. 827-35.
216. Tang, C.Y., Ma, Y., Haasch, R.T., Ouyang, J.H. und Dillon, S.J., *Insights into Solid-Electrolyte Interphase Induced Li-Ion Degradation from in Situ Auger Electron Spectroscopy*. J Phys Chem Lett, 2017. 8(24): S. 6226-6230.
 217. Kemp, J.P. und Cox, P.A., *Electronic structure of LiCoO₂ and related materials; photoemission studies*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1990. 2(48): S. 9653-9667.
 218. Yang, H.B., Wang, S.C., Sekharan, A.K., Matsui, H., Souma, S., Sato, T., Takahashi, T., Takeuchi, T., Campuzano, J.C., Jin, R., Sales, B.C., Mandrus, D., Wang, Z. und Ding, H., *ARPES on Na_{0.6}CoO₂: Fermi surface and unusual band dispersion*. Phys Rev Lett, 2004. 92(24): S. 246403.
 219. Ensling, D., Thissen, A. und Jaegermann, W., *On the formation of lithium oxides and carbonates on Li metal electrodes in comparison to LiCoO₂ surface phases investigated by photoelectron spectroscopy*. Applied Surface Science, 2008. 255(5): S. 2517-2523.
 220. Qiu, S.L., Lin, C.L., Chen, J. und Strongin, M., *Photoemission studies of the interaction of Li and solid molecular oxygen*. Physical Review B, 1989. 39(9): S. 6194-6197.
 221. Saubanère, M., McCalla, E., Tarascon, J.M. und Doublet, M.L., *The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2016. 9(3): S. 984-991.
 222. Lin, H.J., Chin, Y.Y., Hu, Z., Shu, G.J., Chou, F.C., Ohta, H., Yoshimura, K., Hébert, S., Maignan, A., Tanaka, A., Tjeng, L.H. und Chen, C.T., *Local orbital occupation and energy levels of Co in Na_xCoO₂: A soft x-ray absorption study*. Physical Review B, 2010. 81(11): S. 115138.
 223. Kroll, T., Knupfer, M., Geck, J., Hess, C., Schwieger, T., Krabbes, G., Sekar, C., Batchelor, D.R., Berger, H. und Büchner, B., *X-ray absorption spectroscopy of Na_xCoO₂ layered cobaltates*. Physical Review B, 2006. 74(11).
 224. Kumagai, Y., Ikeno, H., Oba, F., Matsunaga, K. und Tanaka, I., *Effects of crystal structure on Co-L_{2,3}-ray absorption near-edge structure and electron-energy-loss near-edge structure of trivalent cobalt oxides*. Physical Review B, 2008. 77(15).
 225. Niwa, H., Higashiyama, K., Amaha, K., Kobayashi, W. und Moritomo, Y., *Electronic states in oxidized Na_xCoO₂ as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled with ab initio calculation*. Journal of Power Sources, 2018. 384: S. 156-159.
 226. Chen, C.-H., Hwang, B.-J., Chen, C.-Y., Hu, S.-K., Chen, J.-M., Sheu, H.-S. und Lee, J.-F., *Soft X-ray absorption spectroscopy studies on the chemically delithiated commercial LiCoO₂ cathode material*. Journal of Power Sources, 2007. 174(2): S. 938-943.
 227. Yoon, W.-S., Kim, K.B., Kim, M.-G., Lee, M.-K., Shin, H.-J., Lee, J.-M., Lee, J.-S. und Yo, C.-H., *Oxygen Contribution on Li-Ion Intercalation - Deintercalation in LiCoO₂ Investigated by O K-Edge and Co L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 2002. 106: S. 2526 - 2532.
 228. Yoshiharu, U., Hiroshi, S. und Takeshi, Y., *Changes in electronic structure by Li ion deintercalation in LiCoO₂ from cobalt L-edge and oxygen K-edge XANES*. J. Synchrotron Rad., 2001. 8: S. 872-873.
 229. Hu, Z., Kaindl, G., Warda, S.A., Reinen, D., de Groot, F.M.F. und Muller, B.G., *On the electronic structure of Cu(III) and Ni(III) in La₂Li_{1/2}Cu_{1/2}O₄, Nd₂Li_{1/2}Ni_{1/2}O₄, and Cs₂KCuF₆*. Chemical Physics, 1998. 232(1-2): S. 63-74.

-
230. Lu, Y.-C., Kwabi, D.G., Yao, K.P.C., Harding, J.R., Zhou, J., Zuin, L. und Shao-Horn, Y., *The discharge rate capability of rechargeable Li–O₂ batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(8).
231. Rühl, E. und Hitchcock, A.P., *Oxygen K-shell excitation spectroscopy of hydrogen peroxide*. Chemical Physics, 1991. 154(2): S. 323-329.
232. Qiao, R., Chuang, Y.D., Yan, S. und Yang, W., *Soft x-ray irradiation effects of Li(2)O(2), Li(2)CO(3) and Li(2)O revealed by absorption spectroscopy*. PLoS One, 2012. 7(11): S. e49182.
233. Johannes, M.D., Mazin, I. und Singh, D.J., *Three-dimensional magnetic interactions in Na_xCoO₂: First-principles calculations and analysis of exchange mechanisms*. Physical Review B, 2005. 71(21): S. 5.
234. Goodenough, J.B. und Park, K.S., *The Li-ion rechargeable battery: a perspective*. J Am Chem Soc, 2013. 135(4): S. 1167-76.
235. Cherkashinin, G. und Jaegermann, W., *Dissociative adsorption of H₂O on LiCoO₂ (001) surfaces: Co reduction induced by electron transfer from intrinsic defects*. J Chem Phys, 2016. 144(18): S. 184706.
236. Molenda, J., *Electronic structure ‘engineering’ in the development of materials for Li-ion and Na-ion batteries*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2017. 8(1).
237. Ong, S.P., Chevrier, V.L., Hautier, G., Jain, A., Moore, C., Kim, S., Ma, X. und Ceder, G., *Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(9).
238. Xie, Y., Saubanère, M. und Doublet, M.L., *Requirements for reversible extra-capacity in Li-rich layered oxides for Li-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2017. 10(1): S. 266-274.

Anhang



Anhang 1: AFM Bilder der hier verwendeten lithiumionenleitenden Feststoffelektrolyte der Firma OHARA. Links: Glaskeramischer Feststoffelektrolyt AG01; rechts: gepresstes Pulver SP01. Deutlich zu erkennen sind die kristallinen Anteile im AG01 sowie die Struktur des pulverförmigen Ausgangsmaterial von SP01.



Anhang 2: Entladekurve einer Na/NASICON/ Na_xCoO_2 Zelle nach schrittweisem Laden in der XPS. Es handelte sich um die Probe deren Na_xCoO_2 XPS Daten in Kapitel 6 gezeigt sind.

Veröffentlichungen

Publikationen

- P. Kehne, **C. Guhl**, Q. Ma, F. Tietz, W. Jaegermann, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: *Sc-based Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state thin-film Na_xCoO_2 /Nasicon/Na sodium-ion battery with stable electrochemical performance*; Journal of Power Sources (2018) – im Prüfprozess
- C. Guhl**, P. Kehne, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, R. Hausbrand: *In-operando photoelectron spectroscopy for batteries: Set-up using pristine thin film cathode and first results on Na_xCoO_2* ; Review of Scientific Instruments 89(7) (2018); DOI 10.1063/1.5022616
- C. Guhl**, P. Kehne, Q. Ma, F. Tietz, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, R. Hausbrand: *Interfaces in solid-state sodium-ion batteries: NaCoO_2 thin films on solid electrolyte substrates*; Electrochimica Acta 268 (2018); DOI 10.1016/j.electacta.2018.02.109
- S. Sanctis, J. Krausmann, **C. Guhl**, J. Schneider: *Stacked indium oxide/zinc oxide heterostructures as semiconductors in thin film transistor devices: a case study using atomic layer deposition*; Journal of Materials Chemistry C 6(3) (2018); DOI 10.1039/c7tc03724d
- R. Hausbrand, M. Fingerle, T. Späth, **C. Guhl**: *Energy level offsets and space charge layer formation at electrode-electrolyte interfaces: X-ray photoelectron spectroscopy analysis of Li-ion model electrodes*; Thin Solid Films 643 S. 43-52 (2017); DOI 10.1016/j.tsf.2017.07.061
- C. Guhl**, M. Fingerle, R. Hausbrand: *Process related effects upon formation of composite electrolyte interfaces: Nitridation and reduction of NASICON-type electrolytes by deposition of LiPON*; Journal of Power Sources 362 (2017); DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.07.051
- S. Sanctis, N. Koslowski, R. Hoffmann, **C. Guhl**, E. Erdem, S. Weber, J. Schneider: *Toward an Understanding of Thin-Film Transistor Performance in Solution-Processed Amorphous Zinc Tin Oxide (ZTO) Thin Films*; Acs Applied Materials & Interfaces 9(25) (2017); DOI 10.1021/acsami.7b06203
- P. Siegmund, **C. Guhl**, E. Schmidt, A. Roßberg, M. Rettenmayr: *Reactive wetting of alumina by Ti-rich Ni-Ti-Zr alloys*; Journal of Materials Science, 51(8) (2016); DOI 10.1007/s10853-015-9684-7

Konferenzbeiträge

- C. Guhl**, P. Kehne, P. Komissinskiy, R. Hausbrand: *Hybridisation and covalent bonding effects in Na_xCoO_2 : electronic structure evolution during charging and consequences for electrode potential and stability*; oral presentation, 5th International Meeting on Sodium-Ion Batteries St. Malo (2018)
- C. Guhl**, P. Kehne, Q. Ma, F. Tietz, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, R. Hausbrand: *Na_xCoO_2 battery cathodes studied by in operando XPS and quasi in situ XAS*; oral presentation, MRS Spring Meeting Phoenix, Arizona (2018)

- C. Guhl**, T. Späth, M. Fingerle, N. Schulz, W. Jaegermann, R. Hausbrand: *Investigations on model intercalation cathodes for improved understanding of alkali ion batteries*; poster, 9th Joint BER II and BESSY II User Meeting Berlin (2017)
- C. Guhl**, P. Kehne, Q. Ma, F. Tietz, P. Komissinskiy, R. Hausbrand: *Interfaces in solid state sodium ion batteries: NaCoO₂ in contact to solid electrolytes*; oral presentation, E-MRS Spring Meeting Strasbourg (2017)
- C. Guhl**, T. Ferber, P. Kehne, P. Komissinskiy, R. Hausbrand: *Interfaces in all solid state cells: growth and effect of protective layers on solid electrolyte plates*, poster, Bunsen-Kolloquium: Solid-State Batteries II Frankfurt (2016)
- C. Guhl**, M. Fingerle, R. Hausbrand: *Towards an understanding of interfaces between solid electrolytes: interface formation between LiPON and LATGP/LATP electrolytes*; oral presentation, Materials Science and Engineering, Darmstadt (2016)

Betreute Arbeiten

- H. Pei:** *Optimierung einer LiCoO₂/NASICON/LiPON/Li Feststoffbatterie*
- S. Akça:** *XPS Analysis of Interfaces between PEO based Solid Electrolytes and Alkali Metal*
- M. Frericks:** *Lithium Zirconate Protective Layers for Lithium-Ion Battery Applications*
- T. Ferber:** *Sputter Deposition and Analysis of ZrO₂ Protection Layer on LATGP NASICON type Electrolyte*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen denjenigen danken, die diese Arbeit und die letzten drei Jahre in Darmstadt für mich ermöglicht und bereichert haben.

Meine Betreuer Prof. Dr. Wolfram Jaegermann und Dr. René Hausbrand ermöglichten mir mit dieser Arbeit nach meinem Studium noch einmal völlig neue Aspekte der Materialwissenschaft kennenzulernen. Für die Diskussionen, alles Gelernte und insbesondere für ihr Vertrauen bin ich sehr dankbar.

Die Herren Professoren Horst Hahn, Philipp Adelhelm und Wolfram Ensinger geben mir als Mitglieder der Prüfungskommission einen Teil Ihrer knapp bemessenen Zeit, vielen Dank dafür. Im Fall von Prof. Horst Hahn wird dies noch ergänzt durch die Anfertigung des Zweitgutachtens, danke.

Für das Gelingen dieser Arbeit waren die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima innerhalb der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung unverzichtbar. Sowohl wissenschaftlich als auch experimentell und menschlich hatte ich immer eine Anlaufstelle. Insbesondere auch noch einmal ein herzliches Dankeschön an Prof. Jaegermann und die Arbeitsgruppe für zwei tolle Aufenthalte in La Clusaz.

Einige Mitglieder unserer Arbeitsgruppe möchte ich hier speziell erwähnen, da ich von Ihnen besonders viel Unterstützung erhalten habe und viel Zeit mit Ihnen verbracht habe: Martin Berstorfer, Thimo Ferber, Markus Frericks, Dr. Mathias Fingerle, Dr. Eric Mankel, Dr. Ruben Precht, Jona Schuch, Natalia Schulz, Dr. Thomas Späth sowie Kerstin Lakus-Wollny.

Während meiner Arbeit hatte ich fast immer einen fleißigen Studenten an meiner Seite, ihr wart alle unterschiedlich und ich habe von jedem von euch gelernt. Danke Thimo, Markus, Sefa und Heng.

Da meine Arbeit im Wesentlichen im arbeitsgruppenübergreifenden Labor Daisy-Bat stattgefunden hat, gab es auch außerhalb der Arbeitsgruppe Jaegermann viele Kollegen die meinen Laboraltag prägten. Insbesondere Philipp Kehne ist an dieser Stelle zu erwähnen, danke für alles.

Über den Laboraltag hinaus wurde diese Arbeit auch stark vom „Natrium Projektteam“ geprägt. Die Treffen mit Philipp Kehne, Philipp Komissinskiy und Rene Hausbrand halfen mir sehr.

Für die erfolgreichen operando Versuche mit Modellzellen war die Unterstützung zweier Gruppen essenziell: Zum einen möchte ich der Gruppe von Dr. Frank Tietz am Forschungszentrum Jülich für zahlreiche NASICON Substrate danken – und für die problemlose Berücksichtigung von Sonderwünschen. Zum anderen unterstützte mich die Mawi Werkstatt bei zahlreichen teilweise sehr speziellen Konstruktionswünschen – insbesondere Jochen Rank darf hier nicht unerwähnt bleiben.

Vielen Dank auch an Dr. Lars-Oliver Heim für die Unterstützung am AFM.

Meine Zeit in Darmstadt bestand außerhalb der TU Darmstadt ganz Wesentlich aus dem Ruderclub Neptun Darmstadt. Danke Georg, Isabelle, Lars, Tobi und all ihr Anderen – Ihr wart mir eine Familie.

Viele lange Versuche gingen auch zu Lasten unserer gemeinsamen Zeit, du hast nie etwas dagegen gesagt. Danke für die Zeit in Darmstadt liebe Anja.

Je mehr fremde Familien ich kennenlerne, desto mehr liebe ich meine eigene. Vielen Dank in erster Linie an meine Eltern, aber auch an den ganzen Rest.

Mein spezieller Dank gilt PG Tips für die Bereicherung meines Büroalltags.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Conrad Rudolf Guhl
Geburtsdatum: 01.02.1990 in Berlin
Familienstand: ledig

Lebenslauf

08/1996-07/2002 Grundschule Bötzwow
08/2002-06/2009 Hedwig-Bollhagen-Gymnasium Velten
08/2006-02/2007 St. Killians School Dublin
10/2009-09/2012 Friedrich-Schiller-Universität Jena (B.Sc. Werkstoffwissenschaft)
10/2012-05/2015 Friedrich-Schiller-Universität Jena (M.Sc. Werkstoffwissenschaft)
10/2013-02/2014 ERASMUS Semester: The University of Malta - Materials and archaeology group
Seit 08/2015 TU-Darmstadt Fachgebiet Oberflächenforschung - wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsstudent

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt,

Conrad R. Guhl